



**Mário Manuel
Quialheiro Simões**

**polioxometalatos como catalisadores em
transformações oxidativas de compostos orgânicos
com peróxido de hidrogénio**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2000

**Mário Manuel
Quialheiro Simões**

**polioxometalatos como catalisadores em
transformações oxidativas de compostos orgânicos
com peróxido de hidrogénio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor José Abrunheiro Silva Cavaleiro e da Professora Doutora Ana Maria Viana Cavaleiro, respectivamente Professor Catedrático e Professora Associada com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri
presidente

Doutor José Rodrigues F. da Rocha

Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor José Luís Cabral da Conceição Figueiredo

Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutor José Abrunheiro da Silva Cavaleiro

Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro

Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutora Maria da Graça de Pinho Morgado da Silva Neves

Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Robert Walker Johnstone

Professor do Departamento de Química da Universidade de Liverpool

agradecimentos

Desejo expressar o meu sincero reconhecimento ao Professor Doutor José A. S. Cavaleiro, supervisor desta dissertação, pela orientação científica e pelo apoio que me dispensou ao longo deste trabalho. Agradeço à Professora Doutora Ana M. V. Cavaleiro pela co-orientação científica e pela disponibilidade demonstrada ao longo destes anos.

Ao Professor Doutor Robert A. W. Johnstone, da Universidade de Liverpool, Reino Unido, desejo expressar o meu agradecimento pela sua total disponibilidade nas abordagens científicas que tiveram lugar sempre que se deslocou a Aveiro, pela prontidão com que respondeu às minhas questões, mesmo à distância e pelo interesse demonstrado na evolução do trabalho.

Aos Professores Maria da Graça Neves, Artur Silva, Augusto Tomé, Pedro Domingues, Armando Silvestre, Vítor Félix e Ana Cardoso, agradeço a colaboração pronta, generosa e, acima de tudo, as trocas de ideias e as sugestões que tão proveitosas foram ao longo deste período.

À Cristina Barros e ao Hilário Tavares, agradeço a disponibilidade que revelaram no trabalho de espectrometria de massa de hidroperóxidos e na obtenção de espectros de RMN, respectivamente. Ao José Gamelas, à Cândida Learmonth, à Rosália Martins, à Isabel Santos e à Manuela Pereira, muito obrigado pela colaboração.

Quero ainda agradecer a todos os colegas do Departamento de Química da Universidade de Aveiro que, de alguma forma, acompanharam e apoiaram a realização deste trabalho.

São ainda devidos agradecimentos à Fundação para a Ciência e Tecnologia (Unidade 62/94), ao Prodep - Acção 5.2, à Fundação Calouste Gulbenkian e à Universidade de Aveiro.

Os resultados apresentados nesta dissertação são fruto de um plano de trabalho que previa o uso de heteropolitungstos de tipo Keggin, sob a forma de sais de tetraalquilamónio, sintetizados no grupo de Química Inorgânica, na catálise de transformações oxidativas de substratos orgânicos, usando o peróxido de hidrogénio como oxidante.

O objectivo do estudo apresentado nesta dissertação era basicamente o desenvolvimento dum sistema catalítico eficiente que possibilitasse a utilização de peróxido de hidrogénio na oxidação de hidrocarbonetos. No trabalho desenvolvido foram estudadas as potencialidades catalíticas de vários heteropolitungstos de tipo Keggin na oxidação de diversos substratos orgânicos. Os

catalisadores testados foram os heteropolitungstos

$(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$,

$(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$,

$(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{CuO}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$,

$(\text{TBA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ e $(\text{HDTMA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$.

Os substratos incluem compostos tão diversos como alcenos, cicloalcenos, álcoois alílicos, cicloalcanos, alquilbenzenos e arenos com características fenólicas, sendo alguns deles compostos naturais. No primeiro capítulo, fazem-se algumas considerações gerais sobre as reacções de oxidação catalisadas por metais de transição, com ênfase particular no uso de polioxotungstos em catálise oxidativa e nas suas propriedades e estrutura.

Nos capítulos dois, três, quatro e cinco são apresentados e discutidos os resultados obtidos na oxidação catalítica em fase líquida, homogénea, de alcenos (*cis*-cicloocteno, 1-octeno, estireno, 2-octeno, (+)-3-careno, geraniol e nerol), alcanos (ciclo-hexano, ciclooctano, ciclododecano e adamantano), alquilbenzenos (tolueno, etilbenzeno, cumeno e *p*-cimeno) e fenóis (timol, carvacrol e fenol),

respectivamente.

De um modo geral, o heteropolitungstato $(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ mostrou ser, nas condições testadas, o catalisador mais eficiente em reacções de epoxidação de alcenos. Nas reacções de oxidação de alcanos, $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ foi, invariavelmente, o catalisador mais eficiente nas condições descritas no capítulo três. As percentagens de conversão de qualquer dos alquilbenzenos testados foram sempre inferiores a 40%. $(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ deu origem às conversões mais elevadas nas reacções de oxidação de tolueno e de cumeno, enquanto $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ e $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ deram origem à melhor conversão de etilbenzeno e de *p*-cimeno, respectivamente.

$(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ foi o catalisador mais eficiente nas reacções de oxidação de carvacrol e timol, embora este sistema se tenha mostrado ineficaz para a oxidação de fenol.

No capítulo seis são elaboradas as conclusões gerais que achamos mais importantes a retirar do trabalho exposto anteriormente e, no capítulo sete, é descrita toda a metodologia experimental, incluindo os aparelhos e os reagentes utilizados.

abstract

The results presented in this dissertation arose from work involving Keggin-type tetraalkylammonium heteropolytungstates in the oxidative catalysis of organic substrates using hydrogen peroxide. The objective was to develop an efficient catalytic system for the use of hydrogen peroxide in hydrocarbon oxidation. Various Keggin-type catalysts were studied in combination with diverse organic substrates such as alkenes, cycloalkenes, allyl alcohols, cycloalkanes, alkylbenzenes and phenolic arenes.

The heteropolytungstates tested were $(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{CuO}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ and $(\text{HDTMA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$.

In the first chapter, some general comments on oxidation reactions catalysed by transition metals, in particular polyoxotungstates, are made.

In chapters 2-5 the results of oxidations carried out in the liquid phase for alkenes (*cis*-cyclooctene, 1-octene, styrene, 2-octene, (+)-3-carene, geraniol and nerol), alkanes (cyclohexane, cyclooctane, cyclododecane and adamantane), alkylbenzenes (toluene, ethylbenzene, cumene and *p*-cymene) and phenols (thymol, carvacrol and phenol) are discussed.

In general, the heteropolytungstate $(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, under the conditions used, showed itself to be the most active catalyst for alkene epoxidation. For alkane oxidation, the compound $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ was found to be the most active under the conditions described in chapter 3.

The conversion percentages for any of the tested alkylbenzenes were always less than 40%. $(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ gave the highest conversion percentages for the oxidation of toluene and cumene

while $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ and $(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ gave the best conversion for ethylbenzene and *p*-cymene respectively.

$(\text{TBA})_4\text{HPW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ was the most active catalyst for the oxidation of carvacrol and thymol. However, this system was found to be inefficient for the oxidation of phenol.

In chapter 6 important general conclusions are proposed and in chapter 7 all experimental details, including apparatus and reagents are outlined.

Índice

| | |
|----------------|------------|
| Agradecimentos | <i>i</i> |
| Resumo | <i>iii</i> |
| Abstract | <i>v</i> |
| Abreviaturas | <i>xi</i> |

1. Introdução 1

| | |
|---|----|
| 1.1. Considerações gerais | 1 |
| 1.2. Reacções de oxidação catalisadas por metais de transição | 5 |
| 1.3. Transformações oxidativas de hidrocarbonetos | 6 |
| 1.4. Dadores de átomos de oxigénio em reacções de oxidação | 8 |
| 1.4.1. O peróxido de hidrogénio | 9 |
| 1.5. Polioxometalatos de tipo Keggin e aplicações em catálise | 13 |
| 1.6. Estrutura e propriedades de heteropolianiões de tipo Keggin | 15 |
| 1.7. Oxidação de compostos orgânicos catalisada por polioxometalatos | 19 |
| 1.7.1. O Sistema Ishii-Venturello. O peroxometalato $\{(\text{PO}_4)[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ | 20 |
| 1.7.2. Polioxometalatos substituídos por metais de transição em catálise oxidativa | 23 |
| 1.8. Polioxotungstatos usados nas transformações oxidativas | 26 |
| 1.9. Síntese dos catalisadores | 27 |
| 1.10. Referências | 29 |

2. Oxidação de Alcenos 39

| | |
|--|----|
| 2.1. Introdução | 39 |
| 2.2. Oxidação de alcenos catalisada por polioxometalatos | 43 |
| 2.2.1. Oxidação de alcenos pelo chamado sistema Ishii/Venturello | 48 |

| | |
|--|----|
| 2.3. Resultados e discussão | 51 |
| 2.3.1. Oxidação de <i>cis</i> -cicloocteno | 52 |
| 2.3.2. Oxidação de 1-octeno, estireno e 2-octeno | 60 |
| 2.3.2.1. Oxidação de 1-octeno | 60 |
| 2.3.2.2. Oxidação de estireno | 62 |
| 2.3.2.3. Oxidação de 2-octeno | 67 |
| 2.3.3. Oxidação de monoterpenos insaturados | 70 |
| 2.3.3.1. Oxidação de (+)-3-careno | 70 |
| 2.3.3.2. Oxidação de geraniol | 73 |
| 2.3.3.3. Oxidação de nerol | 77 |
| 2.4. Referências | 80 |

3. Oxidação de alcanos **87**

| | |
|--|-----|
| 3.1. Introdução | 87 |
| 3.2. Funcionalização de alcanos na presença de polioxotungstatos | 94 |
| 3.3. Resultados e discussão | 98 |
| 3.3.1. Oxidação de ciclo-hexano | 99 |
| 3.3.2. Oxidação de ciclooctano | 104 |
| 3.3.3. Oxidação de ciclododecano | 105 |
| 3.3.4. Oxidação de adamantano | 107 |
| 3.4. Estabilidade dos catalisadores | 109 |
| 3.5. Ionização química, no modo negativo, de hidroperóxidos e fragmentação induzida por colisões de hidroperóxidos desprotonados | 113 |
| 3.5.1. Espectros de massa de varrimento do campo magnético | 114 |
| 3.5.2. Espectros CA-MIKES dos iões [M-H] ⁻ | 115 |
| 3.6. Referências | 120 |

| | |
|---|----------------|
| 4. Oxidação de alquilbenzenos | 125 |
| 4.1. Introdução | 125 |
| 4.2. Oxidação de alquilbenzenos na presença de polioxometalatos | 128 |
| 4.3. Resultados e discussão | 130 |
| 4.3.1. Oxidação de tolueno | 131 |
| 4.3.2. Oxidação de etilbenzeno | 133 |
| 4.3.3. Oxidação de cumeno | 135 |
| 4.3.4. Oxidação de <i>p</i> -cimeno | 137 |
| 4.3.5. Estabilidade dos catalisadores | 140 |
| 4.4. Referências | 143 |
| 5. Oxidação de fenóis | 145 |
| 5.1. Introdução | 145 |
| 5.2. Oxidação de fenóis na presença de polioxometalatos | 149 |
| 5.3. Resultados e discussão | 152 |
| 5.4. Referências | 158 |
| 6. Conclusões | 161 |
| 6.1. Oxidação de alcenos | 163 |
| 6.2. Oxidação de alcanos | 164 |
| 6.3. Oxidação de alquilbenzenos | 165 |
| 7. Parte experimental | 167 |
| 7.1. Aparelhos e reagentes | 167 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| 7.2. Procedimento experimental | 170 |
| 7.2.1. <i>cis</i> -Cicloocteno | 170 |
| 7.2.2. 1-Octeno | 170 |
| 7.2.3. Estireno | 171 |
| 7.2.4. 2-Octeno | 171 |
| 7.2.5. Geraniol e nerol | 172 |
| 7.2.6. (+)-3-Careno | 173 |
| 7.2.7. Ciclo-hexano | 175 |
| 7.2.8. Ciclooctano | 176 |
| 7.2.9. Ciclododecano | 177 |
| 7.2.10. Adamantano | 177 |
| 7.2.11. Tolueno | 178 |
| 7.2.12. Etilbenzeno | 178 |
| 7.2.13. Cumeno | 179 |
| 7.2.14. <i>p</i> -Cimeno | 179 |
| 7.2.15. Carvacrol e timol | 179 |
| 7.3. Referências | 183 |

Abreviaturas

| | |
|--------------------------|--|
| acac | acetilacetionato |
| Aliquat 336 | cloreto de metiltrioctilamónio, $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ |
| ATF | agente de transferência de fase |
| BHT | 2,6-di- <i>t</i> -butil-4-metilfenol |
| CA-MIKES | espectrometria de energia cinética de iões de massa seleccionada activados por colisões |
| CI | ionização química |
| CPC | cloreto de cetilpiridínio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$ |
| δ | desvio químico em ppm |
| d | duplete |
| DCE | 1,2-dicloroetano |
| dd | duplo duplete |
| ddd | duplo duplete de dupletos |
| DDQ | 5,6-diciano-2,3-diclorobenzoquinona |
| dhept | duplo hepteto |
| DMF | <i>N,N'</i> -dimetilformamida |
| DO | dador de oxigénio |
| dt | duplo tripleto |
| EI | ionização por impacto electrónico |
| EM | espectrometria de massa |
| GC | cromatografia gasosa |
| GC-MS | cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa |
| HDTMA | hexadeciltrimetilamónio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ |
| HDTMABW ₁₁ Mn | $(\text{HDTMA})_4\text{H}_2[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| hept | hepteto |
| HPA | heteropolianião |
| HPT | heteropolitungstato |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |

| | |
|--|---|
| J | constante de acoplamento |
| m/z | relação massa/carga |
| $M^{+\bullet}$ | ião molecular |
| m -CPBA | ácido m -cloroperoxibenzóico |
| Mn(TDCPP)Cl | cloro <i>meso</i> -tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatomanganésio(III) |
| Mn(TF ₅ PP)Cl | cloro <i>meso</i> -tetraquis(pentafluorofenil)porfirinatomanganésio(III) |
| Mn(β -NO ₂ TDCPP)Cl | cloro β -nitro- <i>meso</i> -tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatomanganésio(III) |
| Mn(β -NO ₂ TF ₅ PP)Cl | cloro β -nitro- <i>meso</i> -tetraquis(pentafluorofenil)porfirinatomanganésio(III) |
| MTO | metiltrioxorénio (CH ₃ ReO ₃) |
| O ^{<i>i</i>} Pr | isopropoxilo |
| p.f. | ponto de fusão |
| PFIB | pentafluoroiodosilbenzeno |
| PhIO | iodosilbenzeno |
| PMo ₁₂ | H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ |
| POM | polioxometalato(s) |
| ppm | partes por milhão |
| PSMT | polioxometalatos substituídos por metais de transição |
| PW ₁₁ | (TBA) ₄ H ₃ [PW ₁₁ O ₃₉] |
| PW ₁₁ Co | (TBA) ₄ H[PW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉].2H ₂ O |
| PW ₁₁ Cu | (TBA) ₄ H[PW ₁₁ CuO ₃₉] |
| PW ₁₁ Fe | (TBA) ₄ [PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉].2H ₂ O |
| PW ₁₁ Mn | (TBA) ₄ H[PW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉].3H ₂ O |
| PW ₁₁ Ni | (TBA) ₄ H[PW ₁₁ Ni(H ₂ O)O ₃₉].H ₂ O |
| PW ₁₂ | H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ |
| q | quarteto |
| RMN de ¹³ C | espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono |
| RMN de ¹ H | espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton |
| RMN de ³¹ P | espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo |
| RMN | espectroscopia de ressonância magnética nuclear |
| s | singuleto |
| <i>xii</i> | |

| | |
|------------------------|---|
| salen | N,N'-bis(salicilideno)etilenodiamina |
| TBA | tetrabutilamónio, $(C_4H_9)_4N^+$ |
| TBABW ₁₁ Mn | $(TBA)_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}].H_2O$ |
| TBHP | hidroperóxido de <i>t</i> -butilo |
| THF | tetra-hidrofurano |
| tlc | cromatografia em camada fina |
| TMS | tetrametilsilano |
| TPP | <i>meso</i> -tetrafenilporfirina |
| UV-Vis | espectroscopia de ultra-violeta e visível |

1. Introdução

*“Catalytic oxidation is the single most important technology for the conversion of petroleum hydrocarbon feedstocks (alkenes, alkanes, and aromatics) to commodity chemicals. Moreover, as a result of increasing environmental constraints, catalytic oxidation with “clean” oxidants, such as dioxygen, hydrogen peroxide, and alkyl hydroperoxides, is also becoming more important in fine chemicals manufacture”.*¹

Roger A. Sheldon

1.1. Considerações gerais

O desenvolvimento de novos processos de oxidação catalítica aplicáveis à síntese química que tenham em consideração o impacto ambiental apresentam extrema importância, nomeadamente do ponto de vista económico. Por esse motivo, o uso de oxidantes amigos do ambiente na catálise de transferência de oxigénio, como o peróxido de hidrogénio² e o oxigénio molecular,^{3,4} tem sido alvo de pesquisa intensa nos últimos anos. Para que o uso destes dois oxidantes se torne uma opção viável em síntese química, é necessário desenvolver catalisadores apropriados. Os requisitos básicos de cada catalisador podem-se resumir do seguinte modo: (a) o catalisador deve ser capaz de activar selectivamente o oxidante, (b) deve ser estável em condições fortemente oxidantes, (c) no caso de se pretender usar o peróxido de hidrogénio, o catalisador não deve catalisar a sua decomposição em água e oxigénio, (d) no caso de se usar o oxigénio, deve prevenir a auto-oxidação catalítica, não selectiva e (e) reciclar o catalisador deve ser um processo simples e quantitativo.⁵

A busca de catalisadores que satisfaçam as condições anteriores tem sido intensa. Uma abordagem tem consistido no uso de compostos inorgânicos que, em princípio, são estáveis em condições fortemente oxidantes. Os peneiros moleculares contendo metais de transição no esqueleto têm sido intensamente estudados em catálise heterogénea, enquanto polioxometalatos ou polioxoaniões têm recebido muita atenção em catálise homogénea.⁵

A descoberta do primeiro heteropolianião, em 1826, por Berzelius,⁶⁻⁹ não originou grande interesse pela química de heteropolianiões, provavelmente porque a estrutura do composto permaneceu desconhecida. De facto, a era moderna da química dos heteropolianiões só começou um século depois, em 1933, com a determinação da estrutura do ácido fosfododecatúngstico, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, por Keggin.⁷⁻⁹ A designação Keggin é, actualmente, sinónimo da estrutura do anião $\alpha\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ e de uma família relativamente numerosa de aniões relacionados.

Nos 50 anos de pesquisa que se seguiram, a química dos heteropolianiões e dos isopolianiões (no seu conjunto designados por polioxometalatos) centrou-se basicamente na preparação, estrutura e no estudo das suas propriedades e aplicações em química analítica. Este interesse no campo dos polioxometalatos (POM), anterior a 1983, foi minuciosamente descrito no livro de Pope,⁷ com ênfase particular na síntese, estrutura e propriedades. Essa monografia pareceu ter um efeito “catalítico” para muitos investigadores, uma vez que, desde a sua publicação, o interesse pela química dos polioxometalatos não parou de crescer. Tal pesquisa, diversificada, tem sido objecto de numerosas revisões, algumas bastante recentes.¹⁰⁻¹³

O uso de polioxometalatos como catalisadores só começou há cerca de 20 anos. O primeiro impulso nesta direcção veio da descoberta do facto de os heteropolíácidos com estrutura de Keggin, $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, em que X representa elementos como B, As e Ge mas, principalmente, P ou Si e M representa W ou Mo, serem ácidos de Brønsted muito fortes, com valores de pKa muito mais baixos do que o do ácido sulfúrico. Esta elevada acidez de Brønsted foi usada em muitas reacções típicas catalisadas por ácidos.¹³⁻¹⁷ Apesar de os heteropolíácidos serem mais dispendiosos do que os ácidos minerais vulgares (sulfúrico e/ou clorídrico), têm as vantagens de não serem voláteis, não apresentarem cheiro e serem termicamente estáveis. Podem também ser usados tanto em catálise ácida homogénea, como heterogénea, neste caso em suportes de sílica ou de carvão activado a temperatura elevada ($\approx 300^\circ\text{C}$).^{9,17}

Nesta dissertação, não vamos referir o uso de polioxometalatos em catálise ácida, salvo num ou outro exemplo ao longo do texto, quando julgarmos necessário. Centrar-nos-emos no uso dos polioxometalatos em catálise oxidativa.

Durante os últimos 20 anos, foram publicados vários artigos de revisão sobre o uso de polioxometalatos em catálise. Tsigdinos¹⁸ por um lado, Matveev e Kozhevnikov,^{19,20} por outro, descreveram trabalhos realizados entre os finais dos anos 70 e o início dos anos 80. Em 1987, Misono publicou um artigo de revisão sobre algum do trabalho pioneiro em catálise heterogénea¹⁶ e, mais tarde, ele^{21,22} e outros^{6,14,23} actualizaram as revisões anteriores. Hill²⁴⁻²⁸ publicou várias revisões sobre o uso de polioxometalatos substituídos por metais de transição em catálise. Recentemente, Kozhevnikov^{15,29,30} discutiu o uso de heteropolianióes em síntese química fina e Neumann publicou duas extensas revisões sobre o uso de polioxometalatos em reacções de oxidação.^{5,13}

O uso de polioxometalatos em reacções de oxidação tem evoluído em várias direcções, tirando vantagem das diferentes vias de oxidação disponíveis. No entanto, há factores comuns no uso destes compostos em catálise oxidativa. O primeiro é a sua alegada estabilidade térmica na presença de oxigénio, frequentemente acima dos 350°C. Esta característica levou não só ao uso dos polioxometalatos em reacções em fase líquida na presença de oxigénio, mas sobretudo à sua aplicação em reacções de oxidação de hidrocarbonetos em fase gasosa com oxigénio e a temperaturas elevadas. O segundo é a sua estabilidade à oxidação. De facto, a natureza inorgânica dos polioxometalatos, associada à presença de tungsténio e molibdénio em estados de oxidação elevados, levou à suposição da sua estabilidade oxidativa intrínseca. De um modo geral, os heteropolianióes formam-se em solução aquosa em condições acídicas a partir de oxoaniões simples. Isto levou à pretensão de estes compostos serem termodinamicamente estáveis nas condições em que se formam, ou seja, em condições de pH ácido a neutro. Regra geral, os polioxometalatos não são estáveis em meio básico e decompõem nos respectivos oxoaniões simples. Além disso, os polioxometalatos são mais estáveis em solventes orgânicos do que em meio aquoso. A solubilidade dos polioxometalatos é outro ponto importante quando se trata de catálise. Os heteropolíácidos são solúveis em água e na maioria dos solventes polares. De um modo geral, substituindo o protão por um catião maior, desde metais alcalinos a catiões de amónio quaternários, a solubilidade em água diminuirá e aumentará a solubilidade em solventes orgânicos. Por conseguinte, é possível

ter-se um controlo relativamente apertado da solubilidade. Finalmente, é importante reconhecer que a esmagadora maioria das aplicações catalíticas usa polioxometalatos baseados na estrutura de Keggin ou, quando tal não acontece, os catalisadores derivam frequentemente do composto de Keggin.^{5,13}

Um dos primeiros polioxotungstatos com outros metais de transição incorporados, testado em oxidação química foi $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. No entanto, estes aniões não foram aplicados em catálise oxidativa, uma vez que não foi possível gerar um ciclo catalítico pelo facto das espécies reduzidas de Co^{II} não poderem ser facilmente recicladas com um oxidante como o oxigénio.³¹ Actualmente, parece óbvio que outros polioxotungstatos, em que o metal de transição está disponível para coordenação com um substrato orgânico ou com um oxidante, como se verifica nos aniões do tipo $[\text{XW}_{11}\text{M}^{\text{m}+}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{(n-m)-}$, $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{B}$, etc., em que um grupo WO do anião $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ foi substituído por $\text{M}(\text{H}_2\text{O})$, M = metal de transição, podem levar a processos catalíticos muito mais interessantes. Katsoulis e Pope^{32,33} foram os primeiros a demonstrar a importância da acessibilidade do metal de transição substituído. Num primeiro exemplo, mostraram que o oxigénio se pode ligar de forma reversível a um composto de Keggin substituído por manganésio, $[\text{XW}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ ($\text{X} = \text{Ge}$ e Si), dissolvido num solvente orgânico.³² Um segundo relato incidiu sobre a oxidação do grupo $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ de um composto de Keggin substituído ao análogo correspondente $\text{Cr}^{\text{V}}\text{-O}$.³³ Estes dois trabalhos de Katsoulis e Pope revelaram propriedades dos polioxometalatos de algum modo semelhantes às das metaloporfirinas, como a ligação ao oxigénio e formação de espécies oxo. Houve até quem sugerisse que os polioxometalatos substituídos por metais de transição poderiam ser considerados “porfirinas inorgânicas”.^{8,13,25,28,33-35} Embora os polioxometalatos do tipo Keggin substituídos por metais de transição não sejam, de facto, metaloporfirinas, o facto de o ligando polioxometalato poder funcionar como um ligando aceitador de electrões, como se sabe acontecer com o ligando porfirínico, levou Hill³⁵ a usar compostos de Keggin substituídos por manganésio, ferro, cobalto e cobre como catalisadores na epoxidação de alcenos com iodosilbenzeno (PhIO). Este trabalho não se pode considerar importante pela novidade do método de epoxidação, mas sim porque se admite que o iodosilbenzeno actuou como um dador de oxigénio (DO) para os polioxometalatos substituídos por metais de transição de forma semelhante à conhecida para as porfirinas de ferro e de manganésio. Neste caso, sabe-se que a adição de PhIO dá origem a intermediários responsáveis pela

epoxidação de alcenos. Este resultado também foi observado para os polioxometalatos substituídos por metais de transição, daí a famosa designação de “porfirinas inorgânicas”. O ponto de comparação parecia óbvio para o caso dos complexos de manganésio. Contudo, os aniões de Keggin substituídos por cobre e, em especial, por cobalto, mostraram ser cataliticamente activos, apesar de isso não se verificar no caso das porfirinas. Por conseguinte, a designação de “porfirinas inorgânicas” para os polioxometalatos do tipo Keggin substituídos por metais de transição é certamente discutível, no que respeita à reactividade, apesar de algumas semelhanças observadas em catálise.¹³

Desde 1991, data em que Griffith⁶ publicou um artigo de revisão (que não incluía mais de 40 referências) sobre o uso de polioxometalatos (isopolianióes e heteropolianióes) como catalisadores em oxidação homogénea, até aos dias de hoje, assistiu-se a um admirável crescimento do número de publicações respeitantes às várias aplicações dos polioxometalatos em catálise (cerca de 80-85% das aplicações conhecidas dos POM), como se pode observar pela consulta da obra *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*,¹² dos artigos de revisão de um volume completo do *Chemical Reviews*¹¹ e dos artigos de uma edição especial do *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,¹⁰ todos só sobre polioxometalatos.

1.2. Reacções de oxidação catalisadas por metais de transição

A transformação oxidativa de grupos funcionais é essencial em química, quer a nível laboratorial, quer em química industrial. A maioria dos processos empregues industrialmente em oxidação orgânica envolve catálise por complexos metálicos. Os processos catalíticos gozam de algumas vantagens relativamente aos não catalíticos correspondentes. De um modo geral, decorrem em condições mais suaves, são mais selectivos e, contrariamente às oxidações estequiométricas com oxidantes tradicionais como permanganato ou dicromato, os processos catalíticos não produzem grandes quantidades de efluentes inorgânicos.^{2,3,36-40}

Segundo Sheldon e Kochi,⁴¹ apesar da catálise homogénea e da catálise heterogénea, em fase líquida e em fase gasosa, se terem desenvolvido separadamente no passado, podem ser baseadas em princípios comuns. Ainda segundo os mesmos autores, os princípios da catálise heterolítica e da catálise homolítica desenvolvidos para a catálise homogénea são

igualmente aplicáveis à catálise heterogénea. As semelhanças foram frequentemente ignoradas no passado, talvez porque os catalisadores heterogéneos eram em geral empregues em condições bastante diferentes (a altas temperaturas, com os reagentes em fase gasosa) das dos correspondentes catalisadores homogéneos. A actividade e a selectividade dos catalisadores heterogéneos podem ser alteradas variando o suporte, um efeito análogo ao conseguido com a variação de ligandos em catálise homogénea. Regra geral, os processos homogéneos, em fase líquida, permitem um melhor controlo das condições de oxidação e da conversão de hidrocarbonetos. Estas vantagens devem ser pesadas contra as dos processos heterogéneos, sendo a mais importante a facilidade de separação do catalisador e o correspondente processamento contínuo.

1.3. Transformações oxidativas de hidrocarbonetos

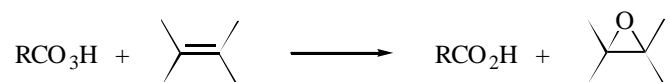
A oxidação directa e específica de alcanos, alcenos e arenos é de capital importância, devido à disponibilidade destas matérias primas e ao facto dos seus produtos de oxidação (álcoois, cetonas, epóxidos, aldeídos, ácidos carboxílicos) encontrarem vasta aplicação. Além do considerável interesse tecnológico, as reacções de oxidação estão ainda envolvidas em muitos processos biológicos vitais.^{42,43}

Esta tese debruça-se, essencialmente, sobre reacções em que ocorre inserção de oxigénio na ligação C-H, exemplificadas nas transformações oxidativas do metano (esquema 1.1), ou adição de oxigénio a um substrato insaturado, situação exemplificada pela reacção dos alcenos com ácidos peroxicarboxílicos para formar epóxidos (esquema 1.2). Os métodos para efectuar estas oxidações são relativamente numerosos, como se depreende do leque alargado de agentes oxidantes disponíveis.^{44,45}

Esquema 1.1:



Esquema 1.2:



Em geral, as transformações oxidativas referidas são executadas na presença de um

dador de oxigénio, com ou sem ajuda de um catalisador apropriado. O oxidante de compostos orgânicos mais simples e mais conhecido é o oxigénio molecular. Os hidroperóxidos de alquilo, os ácidos peroxicarboxílicos e o peróxido de hidrogénio são, no entanto, oxidantes menos problemáticos em termos de manipulação. Os ácidos peroxicarboxílicos são agentes oxidantes fortes e, em geral, não requerem activação através de catálise. Comparativamente, o peróxido de hidrogénio é um agente oxidante relativamente fraco. A formação de ácidos peroxicarboxílicos a partir de peróxido de hidrogénio e haletos de acilo, ácidos carboxílicos ou anidridos de ácidos carboxílicos activa o peróxido de hidrogénio.⁴⁶ Uma grande desvantagem da formação de ácidos peroxicarboxílicos, bastante reactivos, a partir daqueles precursores, é o facto de ser necessário, normalmente, usar peróxido de hidrogénio muito concentrado (> 90%).⁴⁶ Uma via alternativa para aumentar a actividade oxidativa, intrínseca, do peróxido de hidrogénio e dos hidroperóxidos, será através do uso de catalisadores metálicos.^{2,3,47-49} Este tipo de activação por meio de complexos metálicos também se verifica para outros oxidantes, como o próprio oxigénio molecular,⁵⁰⁻⁵² hipocloritos⁵³⁻⁵⁷ e iodosilarenos.⁵⁸⁻⁶³

Na maioria dos casos e, muito particularmente, no caso das oxidações com peróxido de hidrogénio, a catálise homogénea envolve reacções entre substrato e reagentes que se encontram em fases parcial ou totalmente imiscíveis. Este facto pode influenciar drasticamente o desenrolar da reacção, dificultando-a, podendo mesmo impedi-la, caso não seja possível criar uma interface ou um mecanismo de transferência de fase. Assim, os complexos metálicos ideais deverão desempenhar, em simultâneo, os papéis de catalisador e de agente de transferência de fase (ATF).

Em catálise de transferência de fase, faz-se reagir um substrato na fase orgânica, com um reagente que se encontra noutra fase, normalmente aquosa (ou sólida). A reacção é possível graças ao agente de transferência de fase. Dos muitos ATF existentes, os mais usados são os sais de amónio quaternário. Sem agente de transferência de fase, tal reacção é normalmente lenta e ineficaz ou não ocorre de todo.

A maior desvantagem das soluções aquosas diluídas de peróxido de hidrogénio, comercialmente disponíveis e seguras de manusear, é a sua fraca miscibilidade em solventes orgânicos pouco polares. Regra geral, a reactividade das espécies peroxídicas diminui bastante em solventes orgânicos polares, provavelmente devido à solvatação do oxidante.⁶⁴ Uma forma aparentemente simples de resolver este problema é através da

utilização de um agente de transferência de fase (ATF).

Actualmente, são comuns as reacções de catálise envolvendo transferência de fase, com peróxido de hidrogénio ou hidroperóxido de *t*-butilo, por exemplo, na presença de catalisadores, que são transferidos por um catião Q^+ , como $(C_4H_9)_4N^+$, $(C_6H_{13})_4N^+$ ou $C_5H_5N^+(CH_2)_{15}CH_3$.^{13,15,28} No trabalho aqui apresentado usámos os heteropolitungstos na forma de sais de tetraalquilamónio.

1.4. Dadores de átomos de oxigénio em reacções de oxidação

As vantagens da utilização de um determinado oxidante podem considerar-se inversamente proporcionais ao seu custo e directamente proporcionais à selectividade e rapidez da reacção de oxidação que lhe está associada. A percentagem em oxigénio activo e a segurança ambiental do processo são igualmente importantes. O teor em oxigénio activo é calculado pela relação entre a massa de oxigénio que pode ser transferida para um substrato apropriado e a massa molecular do oxidante. Na tabela 1.1, resumem-se os teores em oxigénio activo de alguns oxidantes comuns, assim como alguns dados relacionados com os seus produtos.²⁶

À partida, o oxidante mais atraente é o O_2 , mas a sua utilização é porventura a mais complexa, essencialmente devido à auto-oxidação do substrato, ou à cadeia de radicais associada aos processos de oxidação orgânica, em que o O_2 está envolvido. Depois do O_2 , o oxidante mais atraente é, sem dúvida, o H_2O_2 . O peróxido de hidrogénio possui algumas vantagens relativamente a outros oxidantes comuns de baixo custo. Alguns destes oxidantes, por exemplo o perborato de sódio, o hidrogenoperoxomonossulfato de potássio ou até muitos peroxiácidos orgânicos, são preparados usando o próprio peróxido de hidrogénio. Outras vantagens referem-se ao teor em oxigénio activo e ao facto do seu produto de redução ser apenas H_2O . Uma última vantagem da utilização do peróxido de hidrogénio relaciona-se também com o que é mencionado na tabela 1.1 e consiste, obviamente, na menor quantidade de efluentes. Por outro lado, as oxidações pelo H_2O_2 e catalisadas por metais secundam as do O_2 em complexidade, desvantagem suficiente até hoje para prejudicar o desenvolvimento de processos oxidativos envolvendo o peróxido de hidrogénio.

1.4.1. O peróxido de hidrogénio

O processo de síntese de peróxido de hidrogénio baseado na auto-oxidação da antraquinona foi desenvolvido entre 1935 e 1945 pela BASF, mas só depois da Segunda Guerra Mundial se construiu a primeira fábrica de produção de peróxido de hidrogénio baseada neste processo (1953).⁶⁵⁻⁶⁷ Actualmente, o peróxido de hidrogénio é produzido por muitas companhias que usam o processo da antraquinona.⁶⁸ Na indústria, o peróxido de hidrogénio é usado principalmente como oxidante não selectivo, no branqueamento de têxteis e pastas celulósicas,^{69,70} na purificação da água e, em particular na Europa, na produção de perborato e percarbonato para detergentes.⁷¹

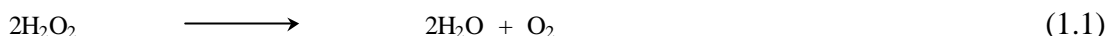
Tabela 1.1. Dadores de átomos de oxigénio (DO)^{26,28,71}

| Dador | Oxigénio Activo (%) | Produto e observações |
|---|---------------------|--|
| O ₂ | 100 | Nenhum. Ainda não existe qualquer sistema não radicalar comercialmente viável. |
| H ₂ O ₂ | 47 ^a | H ₂ O. Interessante do ponto vista ambiental. |
| O ₃ | 33,3 | O ₂ . Potencialmente interessante do ponto vista ambiental. Corrosivo. Armazenamento difícil. |
| NaClO | 21,6 | Cl ⁻ . Sais inorgânicos. Produtos clorados tóxicos e carcinogéneos. |
| <i>t</i> -BuOOH | 17,8 | <i>t</i> -BuOH. Comercialmente importante em oxigenação catalítica. |
| KHSO ₅ | 10,5 | HSO ₄ ⁻ . Dá origem a sais inorgânicos indesejáveis. |
| ClC ₆ H ₄ CO ₃ H (<i>m</i> -CPBA) | 10,2 | ClC ₆ H ₄ CO ₂ H. Muito caro. |
| NaIO ₄ | 7,5 | IO ₃ ⁻ . Sal inorgânico indesejável. |
| C ₆ H ₅ IO (PhIO) | 7,3 | C ₆ H ₅ I. As oxidações catalisadas por metais são bastante selectivas, mas o custo é elevado. |
| C ₆ F ₅ IO (PFIB) | 5,2 | C ₆ F ₅ I. O mesmo que para C ₆ H ₅ IO. |

^a calculado em H₂O₂ a 100%.

O peróxido de hidrogénio, usualmente comercializado em soluções aquosas, é termodinamicamente instável e decompõe-se lentamente em água e oxigénio (equação 1.1). Em termos de segurança, a decomposição do peróxido de hidrogénio é extremamente importante na sua manipulação, devido à formação de gases e calor. A decomposição depende da temperatura, do pH e da presença de impurezas como iões

metálicos, óxidos ou hidróxidos metálicos. O peróxido de hidrogénio reage também com reagentes orgânicos originando peroxicompostos (por reacção com ácidos carboxílicos formam-se ácidos peroxicarboxílicos, por exemplo). Porém, quando manipulado convenientemente, o peróxido de hidrogénio é seguro, fácil de usar e apresenta, na embalagem comercial, uma velocidade de decomposição natural inferior a 1% ao ano.⁷²



O peróxido de hidrogénio é um bom agente oxidante, quer em meio ácido, quer em meio básico e um agente redutor fraco.²⁵ No entanto, reage relativamente devagar com determinados substratos, como alcenos e hidrocarbonetos aromáticos. Para tirar total partido do seu poder oxidante, será necessário activar a função peróxido, o que se consegue quer com activantes orgânicos, quer inorgânicos (metais de transição). Devido à relativa estabilidade das soluções aquosas de peróxido de hidrogénio, uma possibilidade será aumentar a sua reactividade na presença de metais de transição, convertendo-o numa espécie química diferente, mais activa. O aumento de reactividade pode-se conseguir por três métodos gerais:

(i) fazendo reagir o peróxido de hidrogénio com metais capazes de gerar complexos com grupos peroxo ou hidroperoxo, em que a ligação peroxídica permaneça intacta. Isto verifica-se com Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI) (centros d^0) ou com Pd(II) e Pt(II) (centros d^8).⁷¹

(ii) usando o peróxido de hidrogénio como dador de oxigénio na produção de complexos oxometálicos altamente reactivos. Este comportamento é típico dos sistemas biomiméticos baseados em Fe(II), Ru(II) e Mn(II), por exemplo.^{38,68,71}

(iii) através da decomposição do peróxido de hidrogénio e formação de radicais, na presença de metais como, por exemplo, Fe(II)/Fe(III) ou Ti(III)/Ti(IV). Esta é a base do sistema de Fenton, uma via geradora de radicais $\cdot\text{OH}$ altamente reactivos. Contudo, este sistema apresenta baixa selectividade.^{71,73}

No desenvolvimento de processos catalíticos de oxidação orgânica baseados no peróxido de hidrogénio procuram-se, independentemente do mecanismo, a optimização do processo desejado (referido no esquema 1.3)^{28,49,68,74} e a minimização de reacções secundárias que envolvam o oxidante (frequentemente o caso da equação 1.1).

Se a equação 1.1, ou outras reacções indesejáveis, forem demasiado rápidas, então a reacção principal terá pouco significado, uma vez que o peróxido de hidrogénio será consumido antes de poder ser usado na reacção representada no esquema 1.3.

A oxidação do substrato (esquema 1.3) pode dar-se através de mecanismos homolíticos, de mecanismos heterolíticos, ou de ambos, dependendo do complexo de metal de transição usado como catalisador e, de uma forma menos acentuada, das outras condições da reacção.^{25,75,76}

Esquema 1.3:



Os principais mecanismos homolíticos envolvidos na oxidação de substratos orgânicos com peróxido de hidrogénio e catalisados por metais, foram alvo de revisão recente⁷⁷ e são análogos aos descritos por Fenton.⁷³ Os metais que facilitam este tipo de reacções são, principalmente, Co(II)/Co(III), Mn(II)/Mn(III), Fe(II)/Fe(III), Cu(I)/Cu(II) e Ti(III)/Ti(IV). Os processos de oxidação homolítica catalisados por metais, além de serem mecanisticamente complexos, são bastante difíceis de controlar e pouco selectivos.⁷⁵

Nos mecanismos heterolíticos, o centro metálico (normalmente um metal de transição) facilita a ruptura heterolítica da ligação O-O e o substrato é, frequentemente, oxigenado na esfera de coordenação do complexo metálico. Estes mecanismos não envolvem, necessariamente, alteração no estado de oxidação do metal, ao contrário do que se verifica nos mecanismos de activação homolítica. É tacitamente assumido na literatura que as oxidações de substratos orgânicos, catalisadas por metais, com peróxidos de qualquer tipo e, que evoluam por mecanismos heterolíticos, não envolvem radicais. Muitos destes processos podem, porém, envolver radicais intermediários, mas estes não se difundem para longe do centro metálico. Os principais metais envolvidos neste tipo de reacções são o Cr, o Mo, o V, o Ti e o W, normalmente em estados de oxidação que correspondem a configurações electrónicas d^0 .²⁵ À semelhança do processo de oxidação de substratos orgânicos (esquema 1.3), o processo de dismutação do peróxido de hidrogénio (equação 1.1) tanto pode ocorrer por mecanismos homolíticos como heterolíticos, ou por ambos, dependendo do catalisador e das condições reaccionais.²⁵

Nenhum outro processo associado ao peróxido de hidrogénio está tão sujeito à

catálise como a dismutação do peróxido de hidrogénio (equação 1.1). Este facto reflecte-se na preparação e armazenamento do peróxido de hidrogénio, assim como no seu uso em processos de oxidação de substratos orgânicos. Embora existam muitos processos em que a catálise da oxidação de substratos é significativamente mais eficaz do que a catálise da dismutação, é bastante difícil catalisar a primeira, sem catalisar a última.

Uma variável importante ao idealizar reacções de oxidação com peróxido de hidrogénio é a escolha do solvente. Geralmente, as reacções em que é usado o peróxido de hidrogénio são levadas a cabo em solventes miscíveis com água, como os álcoois e o acetonitrilo. A acetona não é apropriada, devido à formação de peróxidos explosivos. Os éteres (incluindo o tetra-hidrofurano) e o dimetilsulfóxido não são convenientes, uma vez que podem sofrer oxidação. Os solventes adequados serão os de natureza não reactiva, como o acetonitrilo, o benzeno, o diclorometano ou o dicloroetano. Os álcoois ou os éteres não podem ser usados em reacções que envolvam radicais e a dimetilformamida não é apropriada, uma vez que interage com metais. Assim, a escolha do solvente depende do tipo de reacção.⁷⁸

Actualmente, podem resumir-se as potenciais aplicações do peróxido de hidrogénio em síntese química do seguinte modo:

(i) A epoxidação, provavelmente a área de maior interesse comercial, uma vez que os epóxidos são particularmente úteis como intermediários de síntese. A epoxidação do óleo de soja (uma mistura de ácidos gordos saturados e insaturados, em que os ácidos linoleico, oleico e palmítico são maioritários) é um exemplo da aplicação do H_2O_2 em síntese química. O óleo de soja epoxidado é um estabilizante importante na produção de cloreto de polivinilo.⁷⁹

(ii) A oxidação de álcoois alifáticos, aldeídos e cetonas, para originar aldeídos ou cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres ou lactonas, respectivamente.⁷²

(iii) A oxidação de cadeias laterais de arenos ou oxidação benzílica, de interesse industrial crescente. Começando pelo tolueno, pode-se conseguir a oxidação selectiva a álcool benzílico, benzaldeído ou ácido benzóico. De modo semelhante, os diarilmetanos e os alquilbenzenos como o etilbenzeno podem ser oxidados e dar origem a benzofenonas e acetofenonas, respectivamente. Os produtos destas reacções encontram grande aplicação na indústria de polímeros, agroquímica, farmacêutica e de perfumaria.⁷²

(iv) A hidroxilação de alcenos e compostos aromáticos. A hidroxilação de compostos

aromáticos em particular é de grande importância comercial, nomeadamente a hidroxilação de fenol a catecol e hidroquinona.⁸⁰⁻⁸⁵

(v) A oxidação de compostos de enxofre e de azoto, cujos produtos podem ser usados na indústria agroquímica e farmacêutica.⁷²

(vi) A clivagem de olefinas e dióis,^{86,87} uma tecnologia recentemente patenteada pela Solvay Interox.⁸⁸

(vii) A hidroxilação de alcanos, que permite a obtenção de uma grande variedade de produtos comercialmente úteis, como álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.⁸⁹⁻⁹¹

(viii) A funcionalização de compostos orgânicos de origem natural, procurando transformá-los noutros de valor acrescentado.⁹²⁻⁹⁹

1.5. Polioxometalatos de tipo Keggin e aplicações em catálise

Actualmente, os polioxometalatos ou polioxoaniões (POM) formam uma classe de compostos inorgânicos importante pelas suas reactividade, versatilidade em termos de estrutura molecular e aplicabilidade em campos tão variados como a química analítica, a catálise e a medicina, entre outros.^{9,12,15,17,28,100-102}

Os polioxometalatos, que incluem os isopolianióes e os heteropolianióes de fórmula geral $[M_mO_y]^{p-}$ e $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x \leq m$), respectivamente, são espécies químicas que apresentam sempre na sua estrutura o elemento oxigénio e um elemento metálico, M, do grupo 6 (molibdénio ou tungsténio) ou do grupo 5 (vanádio, nióbio ou tântalo) em estado de oxidação elevado (configuração electrónica d^0 ou d^1).^{7,100} Mas, enquanto os isopolianióes apenas contêm na sua composição os dois tipos de elementos referidos, nos heteropolianióes aparece incorporado um terceiro elemento, X, referido como heteroátomo. O heteroátomo X presente em heteropolianióes pode ser de um número elevado de elementos da Tabela Periódica, de todos os grupos, excepto o dos gases nobres. Segundo Pope,^{8,9,103} podem-se enumerar pelo menos 70 elementos como heteroátomos em heteropolianióes (tabela 1.2).

Uma vez que cada elemento pode formar mais do que um heteropolianião e existem heteropolianióes com combinação de vários heteroátomos, o número total de HPA conhecidos é muito elevado. Como podem coexistir mais do que um elemento a funcionar como heteroátomo, distinguem-se, nesses casos, o heteroátomo primário do secundário. O

Há vários tipos estruturais de polioxoaniões, com frequência designados pelo nome do investigador que os estudou. Neste trabalho vão interessar-nos fundamentalmente as estruturas de tipo Keggin, que representam os heteropolianiões melhor conhecidos e mais estudados em catálise oxidativa.

1.6. Estrutura e propriedades de heteropolianiões de tipo Keggin

Os heteropolianiões de tipo Keggin constituem uma classe de compostos que inclui diversas espécies isoestruturais com o anião $\alpha\text{-[PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, de fórmula geral $\alpha\text{-[XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, cuja estrutura é apresentada na figura 1.1 e diversas outras espécies relacionadas.^{13,104,105}

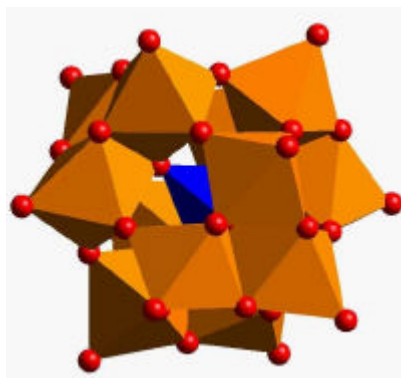


Figura 1.1. Estrutura do heteropolianião de Keggin $\alpha\text{-[XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, em que M se encontra no centro dos octaedros laranja, X no centro do tetraedro azul, e o oxigénio é representado por círculos vermelhos.¹⁰⁶

Os aniões de Keggin $\alpha\text{-[XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ resultam da combinação de unidades octaédricas MO_6 que partilham cantos e arestas. A combinação de unidades octaédricas MO_6 , por partilha de cantos, arestas e, por vezes, faces, verifica-se num número extremamente alargado de polioxometalatos. Uma das características destes octaedros MO_6 é o facto de, em geral, não possuírem mais de dois átomos de oxigénio terminais, não compartilhados. Pope^{7,107} propôs uma classificação na qual se consideram os polioxoaniões do tipo I (estrutura em que cada átomo M tem apenas um átomo de oxigénio terminal), do tipo II (estrutura em que cada átomo M tem simultaneamente dois átomos de oxigénio terminais em posição *cis*) e do tipo III (estrutura em que existem ambos os tipos de átomos M). Os

aniões de Keggin correspondem a polioxoaniões do tipo I.

A classificação, nomenclatura e formulação destes compostos é bastante complexa. A classificação mais usada baseia-se em relações estruturais, o que elimina a distinção entre isopoli e heteropolianiões.⁷ A nomenclatura sistemática dos POM adoptada pela IUPAC encontra-se descrita na literatura.^{9,108} No entanto, os nomes resultantes são bastante extensos e de utilização pouco prática. Por isso, a nomenclatura corrente trata os polioxometalatos como compostos de coordenação. Por exemplo, o complexo $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ tem sido indistintamente designado como silicotungstato, tungstosilicato, silicododecatungstato ou 12-tungstosilicato. Jeannin¹⁰⁸ recomenda que se use o tungstato no final, uma vez que se trata de um polioxometalato, ou seja, de um polioxotungstato.

Na formulação destas espécies é habitual usar uma convenção que coloca o heteroátomo antes dos restantes átomos, por exemplo $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. O heteroátomo secundário pode ser colocado a seguir ao primário como em $[\text{PCo}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, ou após o átomo M, como em $[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$. Neste trabalho, procurámos usar o modelo em que o heteroátomo secundário (M') aparece na fórmula química após o átomo M, ou seja, $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{(n+4-m)-}$.

Existem vários isómeros (β , γ , δ , ϵ) da estrutura de Keggin, resultantes de sucessivas rotações de 60° de um octaedro MO_6 ,⁸ mas só nos interessa o isómero α , uma vez que é o único usado em catálise (daqui para a frente omitiremos o prefixo α quando nos referirmos a estes aniões).

Existem vários derivados lacunares da estrutura de Keggin sob a forma de espécies individualizadas ou como fragmentos de outros HPA. Por hidrólise alcalina controlada, consegue-se converter o anião de Keggin no anião $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$, que estruturalmente resulta da remoção de um grupo MO^{4+} do anião $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$. A estrutura de Keggin inicial mantém-se, embora com uma posição vaga, originalmente ocupada por um átomo M (figura 1.2).⁸

São conhecidos diversos compostos lacunares $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{B}$ e Ga) os quais são facilmente isolados das respectivas soluções aquosas na forma de sais de Na^+ , K^+ ou de catiões orgânicos.⁷ Estas espécies podem-se preparar quer por adição de base a uma solução aquosa que contém o respectivo anião Keggin precursor, quer por acidificação de uma solução aquosa que contém o oxoanião com o elemento X e o anião tungstato, até um valor de pH adequado.

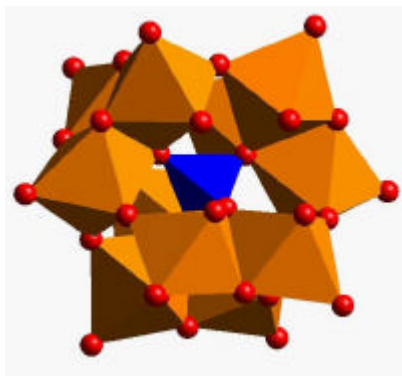


Figura 1.2. Estrutura do heteropolianião lacunar de Keggin α - $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$, em que M se encontra no centro dos octaedros laranja, X no centro do tetraedro azul, e o oxigênio é representado por círculos vermelhos.¹⁰⁶

Os aniões lacunares $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$ actuam como ligandos tetra ou pentadentados, devido aos seus cinco átomos de oxigênio disponíveis para coordenação, reagindo com uma grande variedade de iões metálicos ou de compostos organometálicos para formar complexos. A posição desocupada pode ser preenchida por uma série de metais de transição que se ligam normalmente aos cinco átomos de oxigênio do HPA e a uma molécula de água adicional, formando-se uma espécie substituída por um metal M', de fórmula geral $[\text{XW}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{(n+4-m)-}$ (m = estado de oxidação de M'). A molécula de H_2O pode ser substituída por outros ligandos, como NH_3 , piridina ou Cl .⁸ Por vezes, o mesmo catião metálico ocupa a posição M' e X como, por exemplo, no caso de Co^{II} ou Fe^{III} .⁷ A estrutura do anião obtido é idêntica à estrutura do anião Keggin (figura 1.1).

Os heteropolianíons de tipo Keggin evidenciam certas características que os tornam apropriados para utilização como catalisadores ácidos ou oxidativos. Dessas, podem-se salientar a robustez térmica, a estabilidade em solução, mesmo em presença de agentes oxidantes, a reversibilidade nos processos redox, a solubilidade e a fotossensibilidade em condições apropriadas.^{9,100} Além das estabilidades térmica e oxidativa há outras propriedades dos POM que os tornam potencialmente importantes para aplicações em catálise. Em primeiro lugar, muitos destes complexos são relativamente acessíveis a partir de materiais comercialmente disponíveis e pouco onerosos. Em segundo, muitos polioxometalatos apresentam uma química ácido-base e de oxidação-redução bastante ricas. Em terceiro, a presença de contracatiões adequados combinados com os POM

possibilita a sua solubilização em líquidos de polaridade tão diferente como a água e os hidrocarbonetos. Em quarto lugar, os POM e, particularmente, os heteropolianióes de tungsténio e de molibdénio, apresentam níveis de actividade catalítica razoáveis, quer em solução, quer no estado sólido, podendo ser usados tanto em catálise homogénea como heterogénea. Em quinto e último lugar, a maior parte dos POM apresenta baixa toxicidade.²⁵

Estas vantagens têm permitido aplicações diversas para os polioxometalatos do tipo Keggin, nomeadamente em catálise.^{13,15,28} A maioria das aplicações dos HPA em oxidações em fase líquida envolve o uso de aniões de Keggin^{13,15,20,109-112} como $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ou $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, ou aniões substituídos do tipo Keggin como $[\text{SiW}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{\text{q-}}$, em que M' é um metal de transição (Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} ou Cu^{II} , por exemplo).^{13,15,28,113,114} Hill³⁵ demonstrou, pela primeira vez, em 1986, que os heteropolitungstatos substituídos do tipo Keggin poderiam funcionar como catalisadores resistentes à oxidação, em reacções de oxigenação de compostos orgânicos, nomeadamente na oxidação selectiva de alcenos com iodosilarenos, tendo utilizado os heteropolianióes $[\text{PW}_{11}\text{M}'\text{O}_{39}]^{5-}$, $\text{M}' = \text{Co}^{\text{II}}$ ou Mn^{II} . Anteriormente, em 1984, Katsoulis e Pope já tinham demonstrado que alguns POM de tipo Keggin substituídos por metais de transição, em particular $[\text{SiW}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$, quando extraídos para solventes orgânicos apolares, como o tolueno, sob a forma de catiões hidrófobos como o tetra-heptilamónio, podiam ligar-se ao O_2 de forma reversível.³²

Desde a primeira publicação de Hill,³⁵ vários grupos publicaram resultados de reacções de oxidação ou oxigenação de várias classes de compostos, incluindo alcanos e alcenos, em sistemas monofásicos ou bifásicos, usando diferentes oxidantes, em que estas reacções são catalisadas por POM substituídos.^{13,23,26,28} Apesar da intensa actividade de investigação dos últimos anos, ainda não foram elucidadas, de modo satisfatório, muitas das características dos processos catalíticos que regem as velocidades e as selectividades naquelas reacções. Além disso, estão ainda por desenvolver aplicações do mesmo tipo de reacções a áreas tão importantes como as oxidações assimétricas e as oxidações envolvendo solventes e oxidantes inócuos para o ambiente (água, O_2 , O_3 e H_2O_2 , por exemplo). Descreveremos seguidamente os estudos conhecidos envolvendo heteropolitungstatos de tipo Keggin em catálise oxidativa relevantes para o nosso trabalho.

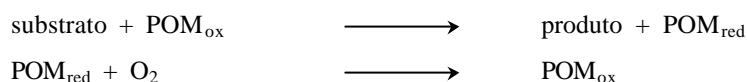
1.7. Oxidação de compostos orgânicos catalisada por polioxometalatos

O estudo de oxidações homogéneas e heterogéneas de substratos orgânicos catalisadas por POM é uma área em grande desenvolvimento e de interesse académico e industrial crescentes.^{14,16,29,70,102}

A actividade catalítica oxidativa dos polioxoaniões em fase líquida pode dividir-se em quatro grupos gerais, correspondendo a diversos modos reaccionais:^{13,25,114,115}

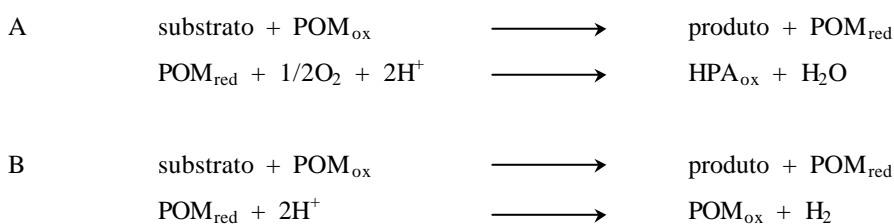
Polioxometalatos como catalisadores ou cocatalisadores na oxidação com O₂, onde o catalisador tem o papel de oxidante no desenvolvimento da reacção e o ciclo catalítico é completado com a reoxidação da forma reduzida do POM com O₂ (esquema 1.4).

Esquema 1.4:



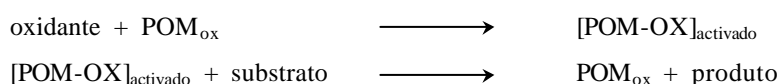
Polioxometalatos como catalisadores em processos fotoquímicos, em que o ciclo catalítico é idêntico ao anterior, mas o catalisador é activado fotoquimicamente na sua reacção com o substrato. A reoxidação pode ser feita pelo O₂ ou em meio anaeróbio com formação de H₂ (esquema 1.5).

Esquema 1.5:



Polioxometalatos como catalisadores de oxidação com outros oxidantes e, neste caso, supõe-se que há uma interacção prévia entre o POM e o oxidante originando a espécie que vai efectivamente actuar como oxidante (esquema 1.6).

Esquema 1.6:



Polioxometalatos substituídos por metais de transição em catálise oxidativa, sistemas em que os mecanismos de catálise parecem variar com os polioxometalatos e oxidantes usados.

O primeiro modo catalítico mencionado diz respeito ao uso de $H_{5+x}[PMo_{12-x}V_xO_{40}]$ ($x = 1-6$) em catálise oxidativa.^{15,51,116} O comportamento dos POM de molibdénio e vanádio é diferente do dos heteropolitungstatos que são o tema desta tese, pelo que não será aqui desenvolvido.

O segundo tipo de catálise envolve, geralmente, POM do tipo $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, $X = P(V)$, $Si(IV)$, $B(III)$, $Fe(III)$ e $Co(III)$. A desidrogenação de alcanos e a oxidação de álcoois são exemplos de reacções fotocatalisadas pelos polioxometalatos. A fotoquímica dos POM e as suas aplicações foram alvo de revisões recentes.^{117,118}

Pelo seu interesse para o trabalho que desenvolvemos, apresentaremos com mais detalhe os dois últimos modos de catálise mencionados, referindo-nos particularmente aos trabalhos que envolvem heteropolitungstatos.

1.7.1. O Sistema Ishii-Venturello. O peroxometalato $\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$

Essencialmente, trata-se do uso de peróxido de hidrogénio como oxidante e de compostos de tipo Keggin como precursores dos catalisadores na oxidação de alquilbenzenos, álcoois, alcenos, álcoois alílicos, alcinos e aminas.^{5,13,25} No entanto, tem havido alguma contenção acerca da identidade do verdadeiro catalisador nestas reacções com peróxido de hidrogénio e compostos de tipo Keggin como catalisadores. Aparentemente, a identidade do catalisador depende muito do facto da reacção ser efectuada em sistema mono ou bifásico e da oxidabilidade dos substratos orgânicos. No que respeita a sistemas bifásicos, desde o princípio que van Bekkum¹¹⁹ observou que os compostos de tipo Keggin lacunares, menos estáveis, eram mais activos do que os análogos aniões de Keggin ($X = P$). Csányi e Jáky^{120,121} demonstraram que PW_{12} e PMo_{12} , por interacção com um excesso de H_2O_2 num sistema bifásico na presença de um agente de transferência de fase, se decompõem e formam uma série de peroxocomplexos, incluindo $\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ e $\{(PO_4)[MoO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, respectivamente, que são transferidos para a fase orgânica. Estes autores sugeriram que os peroxoaniões derivados de PW_{12} e PMo_{12} são as espécies cataliticamente activas na epoxidação de olefinas em sistemas bifásicos.

Ishii relatou o facto de os compostos de silício como heteroátomo serem inactivos na epoxidação de alcenos, quando comparados com os análogos de fósforo, mas não conseguiu explicar esta observação.¹⁰⁹ Apesar de Ishii sugerir que os compostos de Keggin com fósforo não seriam completamente estáveis em todas as condições, foi Brégeault¹²²⁻¹²⁵ quem sugeriu e provou de forma convincente que o heteropolianião no sistema de Ishii para a epoxidação de alcenos era somente um precursor do verdadeiro catalisador, $\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ (ou o análogo $\{(PO_4)[MoO(O_2)_2]_4\}^{3-}$). Este complexo é conhecido como composto de Venturello, sintetizado e usado em reacções de oxidação catalítica similares há mais de 15 anos.^{126,127} Será de realçar o facto de não ser conhecido o composto de silício análogo ao composto de Venturello, o que pode explicar a falta de actividade de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. O responsável pela falta de estabilidade de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (ou de $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$) parece ser o peróxido de hidrogénio aquoso. Os grupos de Brégeault,¹²⁴ Griffith¹²⁸ e Hill¹²⁹ têm vindo a publicar estudos de síntese e caracterização estrutural de vários compostos considerados como intermediários em tais sistemas bifásicos. É um dado adquirido o facto de, entre todos os catalisadores possíveis neste sistema, o complexo de Venturello ser o mais activo. Da combinação dos estudos para sistemas bifásicos, parece claro que o HPA de Keggin, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, é instável em contacto com o peróxido de hidrogénio. Os compostos de tipo Keggin lacunares, como $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, são mais activos, uma vez que são ainda mais instáveis. Para que a reacção ocorra, o substrato orgânico e o precursor, o composto de Keggin, devem estar muito bem misturados com o peróxido de hidrogénio aquoso na interface água-solvente orgânico.¹³⁰

O complexo formado, $\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, é um oxidante forte, cataliticamente activo através de um mecanismo heterolítico e capaz de epoxidar alcenos de forma altamente eficiente. Segundo Neumann, os resultados encontrados para o típico sistema bifásico de Ishii podem não ser transponíveis para as reacções em meios monofásicos.¹³¹

O chamado complexo de Venturello, $\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, foi sintetizado pela primeira vez e caracterizado sob a forma de um sal de tetraalquilamónio (equação 1.5).¹²⁷ A classe a que pertence este composto tem um comportamento, em termos de estabilidade térmica, diferente do das famílias mais comuns de POM. O composto de Venturello apresenta excelentes propriedades epoxidantes, quer como reagente em quantidades estequiométricas, quer como catalisador, quando usado juntamente com peróxido de hidrogénio como oxidante.^{127,132-135} Uma das vantagens da utilização dos sais do tipo do

complexo de Venturello como oxidantes reside na possibilidade do próprio contracatão Q^+ actuar como agente de transferência de fase.¹³⁶



O processo de Ishii,^{109,110,112} mecanisticamente relacionado com o de Venturello,^{126,127,137} envolve a degradação de complexos de Keggin, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, a peroxopolitungstato, na presença de peróxido de hidrogénio, em condições de transferência de fase. Ishii descreveu a epoxidação de álcoois alílicos com peróxido de hidrogénio, em condições bifásicas, por transferência de fase do ácido dodecafosfomolibdico com cloreto de cetilpiridíneo, $CH_3(CH_2)_{15}NC_5H_5^+Cl^-$. Foi sugerida a formação de um novo composto de molibdénio, $[CH_3(CH_2)_{15}NC_5H_5]_3\{(PO_4)[MoO(O_2)_2]_4\}$ (peroxofosfomolibdato de cetilpiridíneo) na presença de peróxido de hidrogénio, que seria um intermediário chave da reacção de epoxidação.¹¹¹

Normalmente, os trabalhos desenvolvidos pelos grupos de Ishii e de Venturello aparecem relacionados, uma vez que ambos desenvolveram uma espécie resultante da junção de peróxido de hidrogénio, de um transferidor de fase e de um composto de fósforo e tungsténio ou molibdénio.²⁶ Embora a elucidação dos mecanismos de formação destes complexos ainda não esteja completa, é ponto assente que, pelo menos, estão envolvidos intermediários comuns, tendo sido provado, recentemente, que os peroxopolioxometalatos de Ishii pertencem à mesma classe dos peroxocomplexos de Venturello. O grupo de Brégeault demonstrou que o complexo de Venturello, $Q_3\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}$, pode ser obtido pelo método de Ishii, por tratamento do ácido fosfotúngstico com um excesso de peróxido de hidrogénio, usando sais de amónio quaternário como contracatões.^{123,124}

Uma conclusão importante a retirar destes trabalhos é a aparente facilidade de ruptura do heteropolitungstato de Keggin, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, na presença de peróxido de hidrogénio aquoso comercial. Devido a este facto, será lógico pensar-se que os POM de fósforo são demasiado susceptíveis à degradação peroxolítica, para terem interesse como catalisadores em reacções com peróxido de hidrogénio, excepto quando funcionem como precursores da espécie activa, como na epoxidação com o sistema de Ishii-Venturello.

No entanto, Hill²⁶ defende a estabilidade dos POM substituídos por metais de

transição e exemplifica-a na oxidação do ciclo-hexeno pelo peróxido de hidrogénio em acetonitrilo. Este autor afirma que os resultados obtidos pelo seu grupo, comparados com os de Venturello, demonstram que as espécies envolvidas nestes sistemas são diferentes e que os POM substituídos não se degradam em presença de peróxido de hidrogénio. Ainda segundo Hill,¹²⁹ os únicos precursores de tipo Keggin que catalisam as reacções de epoxidação de forma efectiva (valores de “turnover” razoáveis e elevada selectividade para a epoxidação) são $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e o seu derivado lacunar $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$.

Segundo o mesmo autor, o sistema Ishii-Venturello apresenta dois grandes factores que comprometem o seu potencial valor em epoxidação catalítica. Primeiro, o facto de serem necessários solventes clorados, tóxicos e carcinogéneos, cuja utilização compromete gravemente as vantagens ambientais e económicas apresentadas pelo uso de peróxido de hidrogénio. Segundo, a catálise cessa após valores de “turnover” modestos.¹²⁹

1.7.2. Polioxometalatos substituídos por metais de transição em catálise oxidativa

Genericamente e como vimos anteriormente, são sistemas catalíticos em que um heteropolianião Keggin lacunar, $[XM_{11}O_{39}]^{q-}$, funciona como ligando inorgânico do catião de um metal de transição, originando um heteropolioxometalato substituído $[XM_{11}M'O_{39}]^{n-}$, onde X é um heteroátomo (P ou Si), M representa Mo ou W e M' um metal de transição (Co, Mn, Ru, por exemplo).^{13,28}

Os polioxometalatos substituídos por metais de transição usados em catálise oxidativa incluem ainda alguns exemplos de polioxometalatos de tipo sanduíche,^{138,139} de fórmula geral $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{n-}$ ou $[WMM'_2(XW_9O_{34})_2]^{n-}$ e de Dawson,^{140,141} de fórmula geral $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$.

Os oxidantes usados com polioxometalatos substituídos por metais de transição (PSMT) podem dividir-se em três grupos. Do primeiro fazem parte o iodosilbenzeno (PhIO), o pentafluoriodosilbenzeno (PFIB), o periodato de sódio e o hipoclorito de sódio, o segundo integra os peróxidos, como o peróxido de hidrogénio, o hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP) e o hidrogenoperoxomonossulfato de potássio e o terceiro é constituído pelo oxigénio molecular.

O iodosilbenzeno e o pentafluoriodosilbenzeno foram usados por Hill na epoxidação de alcenos,³⁵ assim como na oxidação de alcanos,¹⁴² com espécies de tipo

Keggin $[\text{PW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ substituídas por manganésio e cobalto. Os compostos equivalentes de ferro e crómio não se mostraram activos. Mansuy¹⁴¹ comparou a reactividade de PSMT de Keggin e de Dawson¹³⁶ com as metaloporfirinas tanto na epoxidação de alcenos como na oxidação de alcanos. Os polioxometalatos substituídos de Mn foram os mais activos ($\text{Mn}^{\text{III}} \gg \text{Fe}^{\text{III}} > \text{Co}^{\text{II}} \gg \text{Cu}^{\text{II}} \approx$ não substituído) e comparáveis, quase sempre, à actividade das Mn-porfirinas. Atendendo às estereosselectividade e regiosselectividade obtidas com limoneno, *cis*-estilbeno, naftaleno e outros, foi sugerida por Mansuy, sem ser provada, a presença de um intermediário ($\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$) similar ao observado nas porfirinas. Tal como nas metaloporfirinas, o composto de crómio é muito menos reactivo do que os de manganésio e ferro. Isto permitiu o isolamento do composto de $\text{Cr}^{\text{V}}=\text{O}$ ³³ e o seu uso em reacções estequiométricas.³⁴ De forma inesperada, a reacção do composto de $\text{Cr}^{\text{V}}=\text{O}$ com substratos orgânicos mostrou uma preponderância para os produtos de oxidação alílica na oxidação de ciclo-hexeno, além da evidência de um intermediário radicalar em outras reacções de oxidação. Outra publicação do uso de PhIO como oxidante diz respeito à síntese de $[\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}]^{5-}$ a partir dos seus fragmentos precursores, Co^{2+} , H_2PO_4^- e WO_4^{2-} na epoxidação de *cis*-estilbeno.¹⁴³

Um passo importante no sentido da utilização de PSMT foi a incorporação de ruténio na estrutura do POM. Neumann^{113,114} foi o primeiro a sintetizar o composto $[\text{SiW}_{11}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ e a usá-lo na oxidação catalítica de alcenos e alcanos. Pope¹⁴⁴ sintetizou o análogo $[\text{PW}_{11}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{4-}$ mas concentrou-se na preparação e na química de coordenação. Bressan⁵⁷ também usou PSMT de ruténio na oxidação de alcanos a álcoois e cetonas usando hipoclorito de sódio e hidroperóxido de *t*-butilo como oxidante, assim como Kuznetsova oxidou álcoois e aldeídos a ácidos carboxílicos com KClO_3 .¹⁴⁵ No entanto e apesar de os dadores de átomos de oxigénio mencionados serem interessantes, são proibitivamente caros para a maioria das aplicações práticas.

O hidroperóxido de *t*-butilo na forma anidra foi usado na oxidação de ciclo-hexano à mistura ciclo-hexanol e ciclo-hexanona (2:1 ou 1:1).¹⁴⁶ A reactividade para $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}$, Cu, Co e Fe variou conforme o solvente usado. O benzeno deu origem a melhores resultados do que 1,2-dicloroetano e acetonitrilo. Em reacções de oxidação de alcenos, a formação de epóxido e a cisão da ligação C-C foram o resultado predominante. Na oxidação de alcanos e alcenos, o oxidante mais eficaz foi o peroxissulfato. Mais recentemente, foram usados POM do tipo sanduíche $[(\text{WZnM}_2)(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$, $\text{M} = \text{Ru}^{\text{III}}$,

Pd^{II} , Pt^{II} , Mn^{II} , na oxidação de alcanos com TBHP a 70%.¹⁴⁷

A oxidação de substratos orgânicos com peróxido de hidrogénio na presença de PSMT constitui, como já foi referido, um objectivo atraente. Nas décadas de 80 e 90 registou-se o aparecimento de algumas publicações sobre oxidações de compostos orgânicos em presença de peróxido de hidrogénio, catalisadas por POM. A maioria dos trabalhos publicados envolve o uso de condições bifásicas e de catálise de transferência de fase. A transferência de fase é conseguida através da preparação prévia de sais de amónio quaternário dos respectivos POM ou preparação destes compostos *in situ*. O trabalho pioneiro de Schwegler¹¹⁹ demonstrou que a adição de um metal de transição a uma estrutura de Keggin causa uma elevada taxa de decomposição do peróxido de hidrogénio e/ou desestabilização solvolítica do meio reaccional aquoso. A formação de espécies catiónicas metálicas separadas do esqueleto do POM reduzem severamente a selectividade da reacção, como na epoxidação de 1-octeno,¹²⁹ por exemplo.

Kuznetsova¹⁴⁸ dividiu os PSMT de Keggin em 3 grupos: (a) aqueles que decompõem rapidamente o H_2O_2 (Co^{II} , Cu^{II} , Ru^{III}), (b) aqueles com valores de decomposição moderada (Mn^{II} , Fe^{III} , Cr^{III}) e (c) aqueles com pequena ou nenhuma decomposição (Ni^{II} , Ti^{II}). O objectivo nesta área de activação de H_2O_2 será encontrar um PSMT estável na presença de H_2O_2 aquoso e que decomponha o H_2O_2 de uma forma mínima. Este objectivo parece ter sido atingido com os PSMT de tipo sanduíche. O composto $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ mostrou ser cataliticamente activo em acetonitrilo.¹³⁹ Foram conseguidos valores de “turnover” razoáveis para a epoxidação de alcenos com decomposição moderada do peróxido de hidrogénio. O segundo composto de tipo sanduíche $[(\text{WZnMn}^{\text{II}}_2)(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ foi desenvolvido e aplicado com sucesso por Neumann.^{149,150} Nesta classe de compostos, a actividade dos de manganésio é considerada única. As reacções foram executadas em sistemas bifásicos, de preferência em 1,2-dicloroetano/ H_2O . A temperaturas baixas, foi conseguida a epoxidação altamente selectiva de ciclo-hexeno, geralmente muito susceptível à oxidação alílica, e a decomposição de H_2O_2 foi mínima. Além disso, foram obtidos milhares de “turnovers” e o catalisador mostrou ser estável nas condições da reacção. O mecanismo de reacção foi investigado usando também o derivado de ródio, $[(\text{WZnRh}^{\text{III}}_2)(\text{ZnW}_9\text{O}_{39})_2]^{10-}$, cuja actividade catalítica é similar à do composto de manganésio.¹⁵¹ O uso de $[(\text{WZnMn}^{\text{II}}_2)(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ como catalisador na activação de H_2O_2 foi alargado a outros substratos, além dos alcenos.^{97,152} Estes substratos incluem

álcoois, álcoois alílicos, dienos, dióis, sulfitos e aminas secundárias.⁵

Uma meta importante em toda a química oxidativa é o uso do oxigénio molecular como oxidante primário. Em fase líquida, esta química é frequentemente dominada pela auto-oxidação que, em alguns casos, pode ser utilizada na preparação de produtos químicos de importância industrial. Em síntese química fina, a auto-oxidação leva geralmente a reacções não selectivas. Os compostos de Keggin trissubstituídos de fórmula $[M_3(H_2O)_3(PW_9O_{37})]^{6-}$ ($M = Fe^{III}$ e Cr^{III}) e $[Fe_2M(H_2O)_3(PW_9O_{37})]^{7-}$ ($M = Ni^{II}$, Co^{II} , Mn^{II} e Zn^{II}) foram usados na auto-oxidação de alcanos como o propano e o isobutano a acetona e *t*-butanol, respectivamente.¹⁵³ Mizuno^{154,155} sintetizou e usou o similar $[Fe^{III}_2Ni^{II}(OAc)_3(PW_9O_{37})]^{10-}$ para oxidar alcanos como o adamantano, ciclo-hexano, decano e etilbenzeno. Os produtos de reacção (álcool e cetona) e a regiosselectividade são típicos da auto-oxidação catalisada por metais. A oxidação de *p*-xileno a ácido tereftálico foi patenteada, usando PSMT, mais propriamente o $[SiW_{11}Ru^{III}O_{39}]^{5-}$ na presença de ar (60 atm).¹⁵⁶

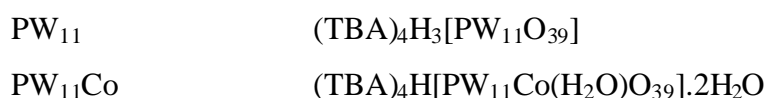
Neumann¹⁵⁷ usou o composto de tipo sanduíche substituído por ruténio $[WZnRu^{III}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{11-}$ para activar o oxigénio molecular, como demonstrou na oxidação de adamantano. A reacção só ocorre na ligação C-H terciária e tudo indica que não é auto-oxidativa.¹⁵⁸

1.8. Polioxotungstatos usados nas transformações oxidativas

No trabalho aqui desenvolvido foram estudadas as potencialidades catalíticas de um heteropolitungstato lacunar, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ e de alguns heteropolitungstatos lacunares substituídos por metais de transição, na oxidação de diversos substratos orgânicos pelo peróxido de hidrogénio.

Os substratos seleccionados permitiram-nos avaliar as potencialidades deste tipo de catalisadores inorgânicos na epoxidação de alcenos, na oxidação de alquilbenzenos, compostos fenólicos e alcanos pelo peróxido de hidrogénio num sistema homogéneo.

As abreviaturas dos heteropolitungstatos usados e as respectivas fórmulas são as seguintes:



| | |
|--------------------------|--|
| PW ₁₁ Fe | (TBA) ₄ [PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉].2H ₂ O |
| PW ₁₁ Ni | (TBA) ₄ H[PW ₁₁ Ni(H ₂ O)O ₃₉].H ₂ O |
| PW ₁₁ Cu | (TBA) ₄ H[PW ₁₁ CuO ₃₉] |
| PW ₁₁ Mn | (TBA) ₄ H[PW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉].3H ₂ O |
| TBABW ₁₁ Mn | (TBA) ₄ H ₂ [BW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉].H ₂ O |
| HDTMABW ₁₁ Mn | (HDTMA) ₄ H ₂ [BW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉].10H ₂ O |

1.9. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores usados foram preparados por métodos conhecidos e cedidos pelo grupo de Química Inorgânica.¹⁵⁹⁻¹⁶¹ Os sais de tetrabutilamónio (TBA) dos heteropolitungstos usados neste trabalho, de fórmula geral (TBA)₄H_x[PW₁₁M(L)O₃₉].nH₂O (M = Fe^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, L = H₂O ou ausente), foram descritos anteriormente.²⁸ Geralmente, a sua síntese envolve metátese do contracatão, por adição de brometo de tetrabutilamónio a uma solução aquosa contendo o sal de potássio ou sódio do heteropolianião pretendido; estes últimos sais podem ser obtidos de forma pura por vários métodos.^{162,163} A síntese directa, sem isolamento prévio dos sais de sódio ou potássio, também é possível e foi descrita na preparação do sal de Mn(II).¹³⁶ No nosso trabalho, os compostos usados foram preparados por um método directo, a partir de uma solução aquosa do anião respectivo preparado *in situ*,¹⁶² à qual foi adicionada uma solução de brometo de tetrabutilamónio.¹⁶¹ Este método é mais rápido e dá origem a rendimentos mais elevados sem perda de pureza, como se verificou por análise elementar e termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e difracção de raios-X de pós. Uma única recristalização em acetonitrilo é geralmente suficiente para a purificação final. Este método também deu origem a bons resultados na síntese de (TBA)₄H₃[PW₁₁O₃₉], embora este composto já tenha sido preparado por um processo que não requer recristalização.¹⁶⁴ A dissolução dos sais de tetrabutilamónio em acetonitrilo pode levar à substituição parcial de qualquer molécula de H₂O coordenada ao M por uma molécula de solvente.^{32,33} A extensão desta substituição depende do metal M e das proporções de H₂O e de CH₃CN. No caso dos compostos com boro, conhece-se apenas uma referência⁶² relativamente ao uso em catálise oxidativa do sal de TBA do anião [BW₁₁Mn^{IV}O₄₀H]⁶⁻, que é sintetizado por via electroquímica.¹⁶⁵ O trabalho de síntese

publicado anteriormente com os aniões $[\text{BW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$ com $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$ ou Mn^{III} diz respeito aos sais de sódio e potássio, cuja síntese foi feita pelo método directo.^{162,163} Neste trabalho preparou-se o sal de HDTMA do anião $[\text{BW}_{11}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ pelo referido método directo. O sal de TBA de $[\text{BW}_{11}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ foi obtido após transferência de fase para 1,2-dicloroetano com brometo de tetrabutylamónio.

1.10. Referências

1. R.A. Sheldon, prefácio de *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, R.A. Sheldon (Ed.), Marcel Dekker, Nova Iorque, 1994.
2. G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
3. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981.
4. A. Bielanski, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1991.
5. R. Neumann, *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, volume 2, página 331.
6. W.P. Griffith, *Transition Met. Chem.*, **1991**, 16, 548.
7. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlim, 1983.
8. M.T. Pope, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon, Oxford, 1987, página 1023.
9. M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
10. C.L. Hill (Ed.), *J. Mol. Catal. A: Chem.* (Polyoxometalates in Catalysis), **1996**, 114, 1-365.
11. C.L. Hill (Ed.), *Chem. Rev.* (Polyoxometalates), **1998**, 98, 1-389.
12. M.T. Pope, A. Müller, *Polyoxometallates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, 1994.
13. R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**, 47, 317.
14. Y. Ono, *Perspectives in Catalysis*, J.M. Thomas, K.I. Zamaraev (Eds.), Blackwell, Oxford, 1992, página 431.
15. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 171.
16. M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1987**, 29, 269.
17. N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 199.
18. G.A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.*, **1978**, 5, 135.
19. I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev, *Russ. Chem. Rev.*, **1982**, 51, 1075.

20. I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev, *Appl. Catal.*, **1983**, 5, 135.
21. N. Mizuno, M. Misono, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 86, 319.
22. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.*, **1996**, 41, 113.
23. R.J.J. Jansen, H.M. van Veldhuizen, M.A. Schwegler, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1994**, 113, 115.
24. C.L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, C.L. Hill (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, capítulo 8.
25. C.L. Hill, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, capítulo 8.
26. C.L. Hill, A.M. Khenkin, M.S. Weeks, Y. Hou, *Catalytic Selective Oxidation*, S.T. Oyama, J.W. Hightower (Eds.), ACS Symposium Series 523, Washington, 1993, capítulo 6.
27. C.L. Hill, D.C. Duncan, M.K. Harrup, *Comments Inorg. Chem.*, **1993**, 14, 367.
28. C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407.
29. I.V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1995**, 37, 311.
30. I.V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.*, **1993**, 62, 473.
31. S.K. Saha, M. Ali, P. Banerjee, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 122, 41.
32. D.E. Katsoulis, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2737.
33. D.E. Katsoulis, M.T. Pope, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1186.
34. A.M. Khenkin, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8178.
35. C.L. Hill, R.B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 536.
36. C.L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, Nova Iorque, 1989.
37. S.T. Oyama, J.W. Hightower, *Catalytic Selective Oxidation*, ACS Symposium Series 523, Washington, 1993.
38. R.A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1994.
39. F.E. Herkes, *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1998.
40. G.W. Parshall, S.D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2ª edição, Wiley, Nova Iorque, 1992.

41. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 1.
42. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 8.
43. D. Mansuy, P. Battioni, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, R.A. Sheldon (Ed.), Marcel Dekker, Nova Iorque, 1994, capítulo 4.
44. M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, Am. Chem. Soc., Washington, 1990.
45. M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, volume 2, capítulo 2.
46. D. Swern, *Organic Peroxides*, D. Swern (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1970, volume 1, capítulo 6.
47. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2879.
48. J. Mlochowski, S.B. Said, *Pol. J. Chem.*, **1997**, 71, 149.
49. M.G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 78, 21.
50. R.S. Drago, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 117, 185.
51. I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 151.
52. A.M. Khenkin, A. Rosenberger, R. Neumann, *J. Catal.*, **1999**, 182, 82.
53. B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1983**, 345.
54. B. Meunier, E. Guilmet, M.-E. De Carvalho, R. Poiblanç, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6668.
55. F. Montanari, M. Penso, S. Quici, P. Vigano, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 4888.
56. A.B. Sorokin, A.M. Khenkin, A.E. Shilov, *Kinet. Catal.*, **1992**, 33, 421.
57. M. Bressan, A. Morvillo, G. Romanello, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 77, 283.
58. C.L. Hill, B. Schardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6374.
59. C.L. Hill, J.A. Smegal, *Nouv. J. Chim.*, **1982**, 6, 287.
60. J.T. Groves, T.E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6243.
61. S. Campestrini, B. Meunier, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1999.
62. X. Zhang, M.T. Pope, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 201.
63. C.A. Sureshan, P.K. Bhattacharya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 130, 73.

64. V. Conte, F. Di Furia, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, capítulo 7.
65. G. Goor, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, capítulo 2.
66. L.A. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1995, volume 4, página 2731.
67. L.F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Nova Iorque, 1967, página 456.
68. D. Mansuy, P. Battioni, *Activation and Functionalization of Alkanes*, C.L. Hill (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, capítulo 6.
69. I.A. Weinstock, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 113.
70. I.A. Weinstock, R.H. Atalla, R.S. Reiner, C.J. Houtman, C.L. Hill, *Holzforschung*, **1998**, 52, 304.
71. G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, capítulo 1.
72. S. Wilson, *Chem. Ind.*, **1994**, 255.
73. C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 125.
74. F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 141, 371.
75. C.A. Tolman, J.D. Druliner, M.J. Nappa, N. Herron, *Activation and Functionalization of Alkanes*, C.L. Hill (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, capítulo 10.
76. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 3.
77. J.O. Edwards, R. Curci, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, capítulo 4.
78. Y. Ogata, Y. Sawaki, *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, W.J. Mijs, C.R.H.I. de Jonge (Eds.), Plenum, 1986, capítulo 16.
79. I.V. Kozhevnikov, G.P. Mulder, M.C. Steverink-de Zoete, M.G. Oostwal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 134, 223.
80. S.M.S. Chauhan, B. Kalra, P.P. Mohapatra, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 85.

81. M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, Y. Watanabe, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 1835.
82. S. Ito, K. Aihara, M. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5249.
83. W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Moller, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 8281.
84. M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 471.
85. J. Varagnat, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1976**, 15, 212.
86. C. Venturello, M. Ricci, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 1599.
87. T. Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa, *Chem. Lett.*, **1989**, 857.
88. Solvay Interlox Ltd, British Patent Application, 9313080.5, 1993.
89. D.H.R. Barton, *Aldrichim. Acta*, **1990**, 23, 3.
90. U. Schuchardt, M.C. Guerreiro, G.B. Shul'pin, *Russ. Chem. Bull.*, **1998**, 47, 247.
91. M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, G.B. Shul'pin, *Russ. Chem. Bull.*, **1997**, 46, 749.
92. J.A.S. Cavaleiro, G.M.S.F.C. Nascimento, M.G.P.M.S. Neves, M.T. Pinto, A.J.D. Silvestre, M.G.H. Vicente, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1893.
93. R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 41.
94. A.L. Villa de P., D.E. De Vos, C. Montes de C., P.A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8521.
95. M.-A. Garcia, A. Méou, P. Brun, *Synlett*, **1996**, 1049.
96. S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5307.
97. R. Neumann, D. Juwiler, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 8781.
98. J.P. Collman, X. Zhang, V.J. Lee, E.S. Uffelman, J.I. Brauman, *Science*, **1993**, 261, 1404.
99. M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7252.
100. L.C.W. Baker, D.C. Glick, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 3.
101. J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd, R.F. Schinazi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 327.
102. D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 359.

103. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlim, 1983, capítulo 2.
104. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochim. Acta*, **1976**, 32A, 587.
105. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Res. (S)*, **1977**, 46.
106. CERIUS2, Molecular Simulations Inc., San Diego, 2000, versão 4.
107. M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1973.
108. Y.P. Jeannin, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 51.
109. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3587.
110. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Yoshida, T. Ura, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 1868.
111. Y. Matoba, H. Inoue, J. Akagi, T. Okabayashi, Y. Ishii, M. Ogawa, *Synth. Commun.*, **1984**, 14, 865.
112. S. Sakaue, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Chem. Lett.*, **1992**, 289.
113. R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1324.
114. R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6025.
115. R. Neumann, M. Levin, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5707.
116. R. Neumann, *Polyoxometallates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, M.T. Pope, A. Müller (Eds.), Kluwer, Dordrecht, 1994, página 307.
117. E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 1.
118. C.L. Hill, *Synlett*, **1995**, 127.
119. M. Schwegler, M. Floor, H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 823.
120. L.J. Csányi, K. Jáký, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 61, 75.
121. L.J. Csányi, K. Jáký, *J. Catal.*, **1991**, 127, 42.
122. C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4409.
123. L. Salles, C. Aubry, F. Robert, G. Chottard, R. Thouvenot, H. Ledon, J.-M. Brégeault, *New J. Chem.*, **1993**, 17, 367.
124. L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 871.

125. L. Salles, J.-Y. Piquemal, R. Thouvenot, C. Minot, J.-M. Brégeault, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 375.
126. C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3831.
127. C. Venturello, R. D'Aloisio, J.C.J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, **1985**, 32, 107.
128. A.C. Dengel, W.P. Griffith, B. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2683.
129. D.C. Duncan, R.C. Chambers, E. Hecht, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 681.
130. R. Neumann, A.M. Khenkin, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 7577.
131. R. Neumann, M. de la Vega, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 84, 93.
132. C. Venturello, R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 1553.
133. W.P. Griffith, R.G.H. Moreea, H.I.S. Nogueira, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3493.
134. N.M. Gresley, W.P. Griffith, B.C. Parkin, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2039.
135. N.M. Gresley, W.P. Griffith, A.C. Laemmel, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 185.
136. D.K. Lyon, W.K. Miller, T. Novet, P.J. Domaille, E. Evitt, D.C. Johnson, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7209.
137. C. Venturello, M. Gambaro, *Synthesis*, **1989**, 4, 295.
138. C.L. Hill, I.A. Weinstock, *Nature*, **1997**, 388, 332.
139. A.M. Khenkin, C.L. Hill, *Mendeleev Commun.*, **1993**, 140.
140. C.L. Hill, M.S. Weeks, A.M. Khenkin, Y. Hou, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **1992**, 1093.
141. D. Mansuy, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D.K. Lyon, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7222.
142. C.L. Hill, R.B. Brown, R.F. Renneke, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **1987**, 32, 205.
143. C.L. Hill, X. Zhang, *Nature*, **1995**, 373, 324.
144. C. Rong, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2932.

145. L.I. Kuznetsova, V.A. Likholobov, L.G. Detusheva, *Kinet. Catal.*, **1993**, 34, 914.
146. M. Faraj, C.L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1487.
147. R. Neumann, A.M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5753.
148. N. I. Kuznetsova, L.G. Detusheva, L.I. Kuznetsova, M.A. Fedotov, V.A. Likholobov, *Kinet. Catal.*, **1992**, 33, 415.
149. R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5509.
150. R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5066.
151. R. Neumann, A.M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 169.
152. R. Neumann, A.M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 169.
153. J.E. Lyons, P.E. Ellis, V.A. Durante, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 67, 99.
154. N. Mizuno, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 88, L125.
155. N. Mizuno, M. Tateishi, T. Hirose, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1993**, 2137.
156. J. Misuho, Y. Asahi, Y. Sasaki, Japanese Patent, 08053391, 1996; *Chem. Abstr.* 124, 342862j.
157. R. Neumann, A.M. Khenkin, M. Dahan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1587.
158. R. Neumann, M. Dahan, *Nature*, **1997**, 388, 353.
159. J.A. Gamelas, F.A.S. Couto, M.C.N. Trovão, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, J.D.P. Jesus, *Thermochim. Acta*, **1999**, 326, 165.
160. J.A. Gamelas, I.C.M.S. Santos, C. Freire, B. de Castro, A.M.V. Cavaleiro, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1163.
161. M.M.Q. Simões, C.M.M. Conceição, J.A.F. Gamelas, P.M.D.N. Domingues, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, A.J.V. Ferrer-Correia, R.A.W. Johnstone, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 144, 461.
162. C.M. Tourné, G.F. Tourné, S.A. Malik, T.J.R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3875.
163. F. Zonnevijlle, C.M. Tourné, G.F. Tourné, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2751.
164. E. Radkov, R.H. Beer, *Polyhedron*, **1995**, 14, 2139.

165. X. Zhang, M.T. Pope, M.R. Chance, G.B. Jameson, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1381.

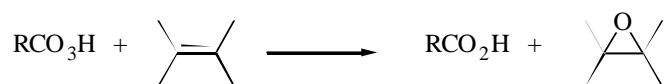
2. Oxidação de Alcenos

2.1. Introdução

Os alcenos são substratos reactivos que podem sofrer auto-oxidação em condições relativamente suaves, na ausência de catalisadores. De facto, os alcenos mais reactivos deterioram-se rapidamente ao ar, à temperatura ambiente, a menos que se lhes adicione um antioxidante. Regra geral, compostos como o 2,3-dimetil-2-buteno, o estireno e o ciclo-hexeno fazem parte dos alcenos mais reactivos, enquanto os alcenos terminais como o 1-octeno ou o propeno pertencem à classe dos menos reactivos. Um alceno terminal como o 1-octeno é cerca de dez vezes menos reactivo do que o seu isómero interno, 2-octeno. Os principais produtos da auto-oxidação de alcenos são epóxidos, hidroperóxidos alílicos, peróxidos, álcoois, aldeídos e cetonas, dependendo principalmente da pressão de oxigénio usada na reacção. A auto-oxidação de alcenos dá origem a misturas reaccionais bastante complexas, mesmo para conversões muito baixas, daí o seu baixo valor em síntese orgânica.¹

A reacção não catalítica com qualquer um dos muitos ácidos peroxicarboxílicos existentes constitui o método mais usado em laboratório para converter alcenos em epóxidos (reacção de Prilezhaev, esquema 2.1).²⁻⁴ Contudo, o custo e/ou a segurança no manuseamento de grandes quantidades de peroxiácidos tem impedido o seu uso na indústria.⁵

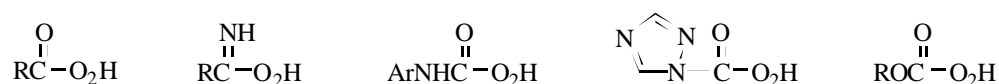
Esquema 2.1:



Outra forma de preparar epóxidos consiste na conversão de halidrinhas vicinais, em meio básico.⁶ Contudo, os processos envolvendo compostos halogenados estão, cada vez mais, sujeitos a fortes restrições ambientais e a tendência é para o seu abandono.

O uso directo de peróxido de hidrogénio na epoxidação de olefinas é um objectivo perseguido há muito.^{1,7} Uma vez que o peróxido de hidrogénio não é suficientemente reactivo para epoxidar directamente uma ligação dupla C=C, a sua reactividade pode ser aumentada pela conjugação do grupo OOH com uma ligação múltipla, como nos compostos do esquema 2.2.^{8,9}

Esquema 2.2:



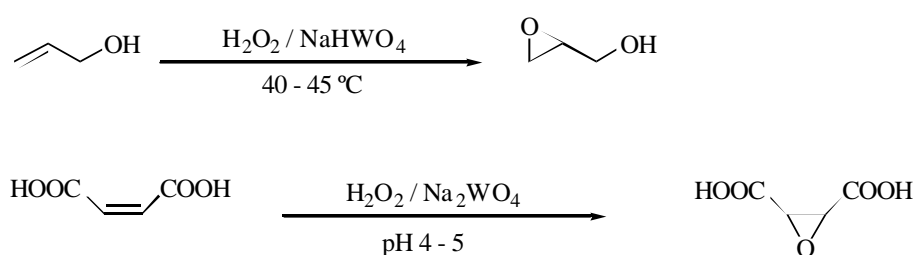
Por outro lado, obtiveram-se rendimentos razoáveis com um sistema bifásico de um alceno e cloroformato de etilo, em agitação com uma solução de peróxido de hidrogénio.⁹ O aducto de peróxido de hidrogénio com hexafluoracetona comporta-se, de modo análogo, como agente epoxidante.¹⁰ Embora nenhum destes reagentes, nem combinações similares, seja tão útil como os ácidos peroxicarboxílicos, mais acessíveis, estes exemplos servem para ilustrar o facto da actividade epoxidante não ser exclusiva dos peroxiácidos.

Os hidroperóxidos de alquilo em combinação com catalisadores homogéneos (Mo, V) e heterogéneos (TiO₂/SiO₂) formam um grupo versátil de reagentes para a epoxidação de alcenos em geral.¹¹ As reacções decorrem a temperaturas moderadas (80-120°C) e permitem a obtenção de epóxidos com selectividades elevadas. Em 1973, Sharpless publicou a oxidação selectiva de geraniol ao monoepóxido até aí desconhecido, 2,3-epoxigeraniol (93%), na presença de VO(acac)₂ e TBHP em benzeno, à temperatura de refluxo.¹²

A partir do trabalho de Milas, nos anos trinta,¹³ sobre a eficiência de compostos de metais de transição como catalisadores homogéneos nas oxidações com peróxido de

hidrogénio, o seu uso na epoxidação de olefinas não parou de crescer.^{7,14,15} As reacções de epoxidação em presença de peróxido de hidrogénio, catalisadas pelo ião tungstato, WO_4^{2-} , foram referidas pela primeira vez nos anos 40 por Mugdan e Young¹⁶ e, desde então, pontualmente investigadas por alguns grupos.¹⁷⁻²¹ Os compostos orgânicos solúveis em água, como os álcoois alílicos e os ácidos carboxílicos insaturados, são prontamente epoxidados com peróxido de hidrogénio na presença de tungstatos ou molibdatos (esquema 2.3).^{3,22-26}

Esquema 2.3:



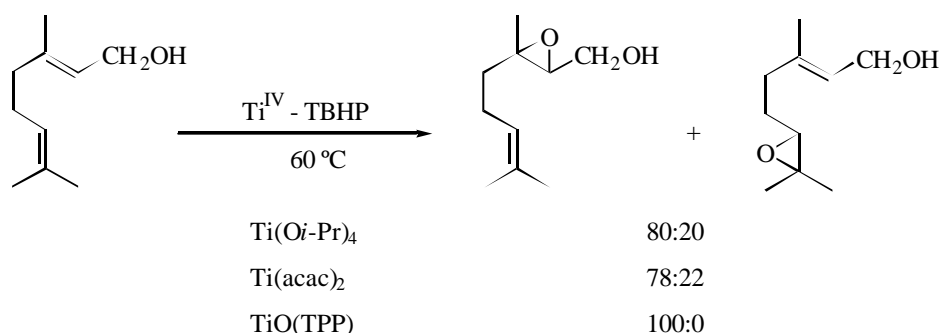
Hawkins²⁷ foi o primeiro a publicar a síntese catalítica de um epóxido na presença de um hidroperóxido de alquilo, obtendo o 1,2-epoxiciclo-hexano com 30% de rendimento na presença de hidroperóxido de cumilo e de V_2O_5 . Brill²⁸ descreveu o uso de hidroperóxido de *t*-butilo na presença de quantidades catalíticas de sais de Mo, V e Cr. No final dos anos 60, foram desenvolvidos processos para a produção de epóxidos na presença de um hidroperóxido de alquilo e de catalisadores homogêneos baseados em metais como Mo, V, W, Ti, Zr. Daí nasceu o denominado Processo Oxirano para aplicação desta tecnologia à produção industrial de óxido de propileno, processo responsável pelo fabrico de cerca de 45% dos três milhões de toneladas anuais de óxido de propileno em todo o mundo.⁵ Os processos de epoxidação catalítica considerados mais eficientes envolvem hidroperóxido de *t*-butilo e complexos de molibdénio, vanádio ou titânio.^{11,29}

Como corolário de 10 anos de pesquisa sobre epoxidação assimétrica, Sharpless desenvolveu um sistema catalítico capaz de originar somente um enantiómero a partir de um alceno, constituído por um catalisador de titânio, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, hidroperóxido de *t*-butilo como dador de oxigénio e um ligando opticamente activo.²⁹⁻³⁴ Uma grande limitação da conhecida epoxidação de Sharpless é o facto da sua utilidade se restringir essencialmente à oxidação de álcoois alílicos.

Segundo Sheldon,⁵ a reactividade anormal dos álcoois alílicos pode dever-se à coordenação do grupo álcool com o catalisador, facilitando a transferência do oxigénio. Ainda segundo aquele autor,⁵ o sistema TBHP/VO(acac)₂ era, até 1996, o único a apresentar elevada regioselectividade na epoxidação de geraniol a 2,3-epoxigeraniol.¹² No entanto e segundo Katsuki,²⁹ isto também é verdade para a epoxidação catalisada com titânio, mas o grau de regioselectividade depende do catalisador de titânio usado (esquema 2.4).³⁵⁻³⁷

Em 1990, Jacobsen³⁸ e Katsuki³⁹ descreveram, de forma independente, o uso de complexos quirais de Mn(III) com ligandos do tipo salen na epoxidação assimétrica de alcenos. Estes complexos mostraram ser excelentes catalisadores na epoxidação enantioselectiva de olefinas não funcionalizadas e o seu uso foi alvo de revisão recente.⁴⁰

Esquema 2.4:



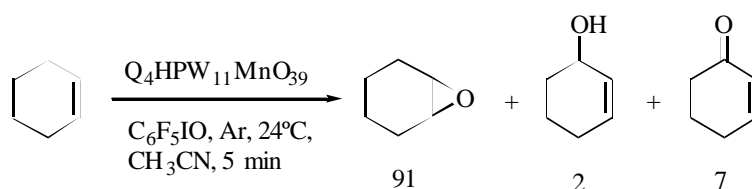
Nas três últimas décadas, tem sido dada grande atenção ao uso de complexos metaloporfínicos em sistemas oxidativos, designadamente complexos de ferro^{III} e de manganésio^{III}. Este interesse foi estimulado tanto pelo desejo de entender melhor os mecanismos bioquímicos como pela expectativa de criar sistemas simples que possam vir a rivalizar (com fins industriais, inclusivamente) com as oxidações selectivas de hidrocarbonetos observadas *in vivo*.⁴¹ O emprego de metaloporfirinas em catálise oxidativa tem sido alvo de várias revisões, algumas bastante recentes.⁴²⁻⁴⁹

Embora a actividade catalítica do MTO (CH₃ReO₃, metiltroxorénio) na oxidação de alcenos tenha sido descoberta só em 1988, a epoxidação com o sistema MTO/H₂O₂ tem despertado enorme interesse, inclusivamente na indústria.⁵⁰⁻⁵³ A maior vantagem do MTO e seus derivados parece ser o facto de não decomporem o peróxido de hidrogénio.⁵⁰ O uso de MTO e de outros complexos de rénio em catálise oxidativa foi alvo de revisão recente.⁵⁰

2.2. Oxidação de alcenos catalisada por polioxometalatos

O primeiro exemplo de utilização de heteropolianiões de tipo Keggin substituídos por metais de transição que se conhece diz respeito à epoxidação de alcenos, nomeadamente ciclo-hexeno, com $\text{TBA}_4\text{HPW}_{11}\text{MO}_{39}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$) em presença de PhIO ou de PFIB como oxidantes, à temperatura ambiente e foi publicado por Hill em 1986 (esquema 2.5, em que os números indicam a selectividade).⁵⁴

Esquema 2.5:



Também foram observados bons rendimentos na epoxidação de 1-hexeno, norborneno e cicloocteno. Além do epóxido, formaram-se ainda o álcool e a cetona por ataque à ligação C-H alílica.⁵⁴

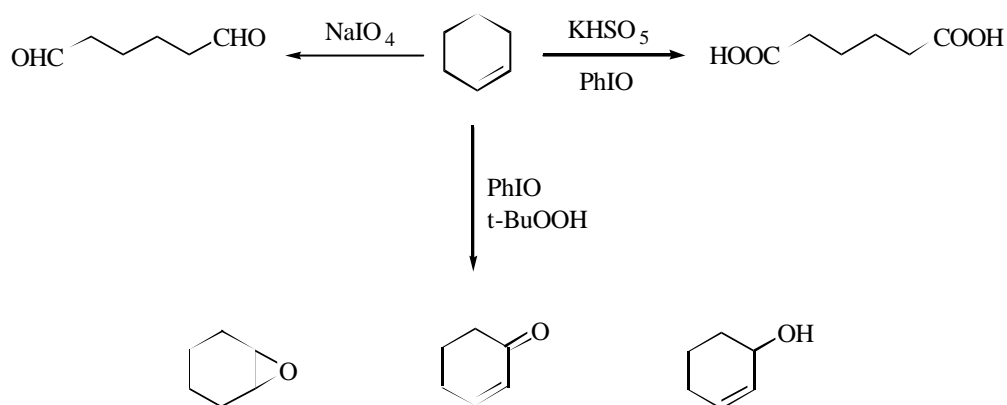
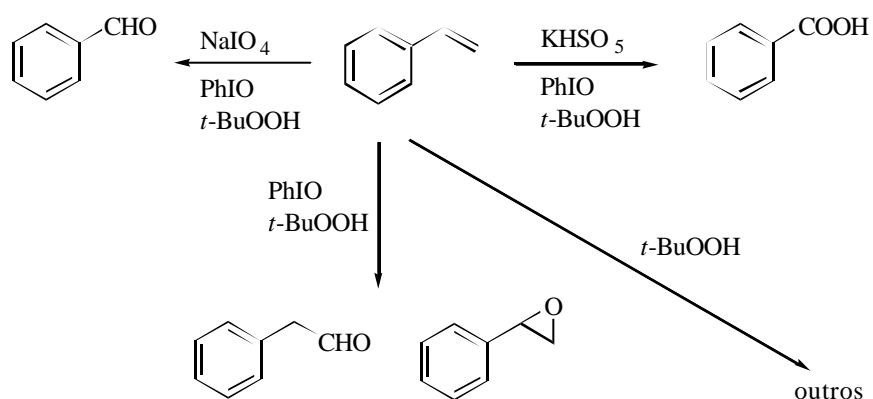
Seguiram-se vários trabalhos em que se usaram diversos oxidantes, nomeadamente $t\text{-BuOOH}$, KHSO_5 ou NaIO_4 . Só mais recentemente se assistiu à utilização de O_2 ou de H_2O_2 em reacções de epoxidação catalisadas por polioxometalatos.

Em condições semelhantes às publicadas por Hill, diversos polioxometalatos monossustituídos por metais de transição do tipo Dawson deram origem a excelentes rendimentos em 1,2-epoxiciclooctano, sendo os melhores resultados os obtidos com sais de TBA de $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Mn}^{\text{III}}$ e $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Fe}^{\text{III}}$, seguidos de $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}^{\text{II}}$ na oxidação de cicloocteno. O polioxotungstato $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Mn}^{\text{III}}$ mostrou um comportamento similar ao apresentado por $\text{PW}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}$, que deverá sofrer oxidação a $\text{PW}_{11}\text{Mn}^{\text{III}}$ nas condições reaccionais.⁵⁵

Posteriormente, um grupo coreano descreveu a utilização de $\text{PW}_{11}\text{Co}^{\text{II}}$ sob a forma de sal de TBA na epoxidação catalítica de vários alcenos pelo PhIO em acetonitrilo e sob a forma de sal de sódio na epoxidação catalítica de carbamazepina pelo KHSO_5 em solução aquosa. Quando o cobalto foi substituído por outros metais de transição ($\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$), o óxido da carbamazepina não se formou.⁵⁶

A oxidação de alcenos em presença de quatro oxidantes diferentes ($t\text{-BuOOH}$,

KHSO₅, NaIO₄ e PhIO) e de um heteropolianião lacunar substituído, [SiW₁₁Ru(H₂O)O₃₉]⁵⁻, está resumida nos esquemas 2.6 e 2.7. O catião usado foi o (C₆H₁₃)₄N⁺, de modo a tornar o HPA solúvel em 1,2-dicloroetano. Este complexo mostrou ser um bom catalisador na oxidação de ciclo-hexeno e de estireno, na presença de qualquer dos oxidantes, embora a actividade e a selectividade tenham oscilado significativamente, consoante o oxidante usado.

Esquema 2.6:⁵⁷Esquema 2.7:⁵⁷

Com NaIO₄ como oxidante, aquele complexo mostrou-se um catalisador eficaz para a clivagem selectiva de alcenos a aldeídos. Por sua vez, o hidrogenoperoxomonossulfato de potássio deu origem, preferencialmente, aos ácidos carboxílicos. O iodosilbenzeno e o hidroperóxido de *t*-butilo, os agentes oxidantes menos selectivos, promoveram a formação de produtos de epoxidação, de clivagem e de oxidação.^{57,58} No entanto, não se verificou oxidação dos substratos com peróxido de hidrogénio e SiW₁₁Ru. Só se registou a

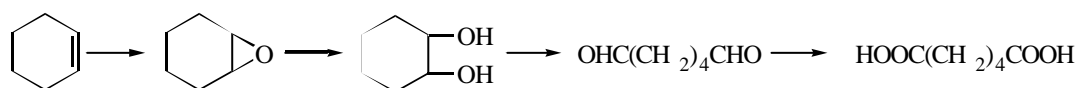
decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 .

Pope⁵⁹ usou seis heteropolitungstatos mono, di e tetrassubstituídos por manganésio, $\text{PW}_{11}\text{Mn}^{\text{III}}$, $\text{SiW}_{11}\text{Mn}^{\text{IV}}$, $\text{BW}_{11}\text{Mn}^{\text{IV}}$, $\text{ZnW}_{11}\text{Mn}^{\text{IV}}$, $\text{SiW}_{10}\text{Mn}^{\text{III}}_2$, $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Mn}^{\text{II}}_4$ na oxidação catalítica de ciclo-hexeno pelo PhIO numa mistura de solventes, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1, v/v). A oxidação de ciclo-hexeno em ambiente inerte deu maioritariamente origem ao epóxido ao fim de 3 horas à temperatura ambiente. A reacção foi muito mais rápida na presença de ar, mas os rendimentos em álcool e cetona alílicos aumentaram drasticamente.

Como vimos no capítulo 1, depois do oxigénio molecular, o agente oxidante mais atraente é o peróxido de hidrogénio. A oxidação com peróxido de hidrogénio catalisada por polioxometalatos esteve limitada à utilização de POM contendo metais em estado de oxidação d^0 até finais da década de oitenta,⁶⁰ início da década de noventa, altura em que foi descrita, pela primeira vez, a activação do peróxido de hidrogénio por polioxometalatos substituídos por metais de transição.^{61,62} Foi referida a oxidação catalítica de ciclo-hexeno pelo peróxido de hidrogénio na presença de heteropolianiões do tipo Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, heteropolianiões lacunares $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ e $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ e heteropolianiões substituídos por metais de transição (Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} e Fe^{III}), na forma de sais de tetraalquilamónio e usando 1,2-dicloroetano como solvente. Os sais de $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}]^{5-}$ e $[\text{PW}_{11}\text{FeO}_{39}]^{4-}$ mostraram ser os catalisadores mais eficientes. No entanto, neste sistema bifásico, o epóxido inicialmente formado foi rapidamente convertido a *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol que, no meio reaccional, sofreu oxidação a adipaldeído e a ácido adípico (esquema 2.8).⁶³

Este grupo não obteve qualquer resultado em presença do heteropolianião do tipo Keggin $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ como catalisador. No entanto, este último resultado está em desacordo com os estudos publicados pelo grupo de Ishii.^{60,64,65}

Esquema 2.8:⁶³



O heteropolianião monossubstituído $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_{39}]$, assim como o tetrassubstituído do tipo sanduíche $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, foram referidos em 1993 por Hill e Khenkin na epoxidação de alcenos em presença de H_2O_2 num sistema monofásico em

acetonitrilo à temperatura ambiente. O heteropolitungstato do tipo sanduíche proporcionou a obtenção de 90% de selectividade em 1,2-epoxiciclo-hexano para 15 “turnovers” ao fim de 3 horas, enquanto o heteropolitungstato lacunar monossustituído deu preferencialmente origem à cetona alílica em detrimento do epóxido (15% de selectividade ao fim de 27 horas). No mesmo artigo, usando o heteropolitungstato lacunar de Keggin $[(C_4H_9)_4N]_4Na_3[PW_{11}O_{39}]$ e o complexo de Venturello $[(C_4H_9)_4N]_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}$, Hill e Khenkin conseguiram obter 100 e 99% de selectividade para aquele epóxido e 46 e 41 “turnovers” ao fim de 23 e 24 horas, respectivamente.⁶⁶

Recentemente, os polioxotungstatos de tipo Keggin substituídos por titânio, $[PW_{12-x}Ti_xO_{40}]^{(3+2x)-}$ e $[PW_{12-x}Ti_xO_{40-x}(O_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x = 1$ e 2), sob a forma de vários sais, foram usados na epoxidação de alcenos com peróxido de hidrogénio. Este sistema deu origem a percentagens de conversão para a oxidação de cicloocteno entre 30 e 80%, dependendo do sal usado e do solvente ou mistura de solventes em que as reacções decorreram. O complexo $TBA_5[PW_{11}TiO_{40}]$ deu origem a 58% de conversão e 93% de selectividade para 1,2-epoxiciclooctano.⁶⁷⁻⁶⁹

Misono⁷⁰ publicou recentemente um artigo em que descreve a oxidação de vários alcenos pelo peróxido de hidrogénio, catalisada por silicotungstatos mono-, di- e trissubstituídos, à temperatura ambiente durante 24 horas. Os catalisadores e os respectivos valores de conversão de cicloocteno obtidos para uma razão substrato:catalisador igual a 125 são os seguintes: $SiW_{10}Mn_2$ (0%), $SiW_{11}Fe$ (1%), SiW_{12} (1%), $SiW_{10}Cu_2$ (3%), SiW_9Fe_3 (10%) e $SiW_{10}Fe_2$ (19%) para 0,2 equivalentes de H_2O_2 . Excepto no caso de $SiW_{10}Fe_2$, as conversões obtidas na epoxidação de cicloocteno são baixas, mas em todos os casos a selectividade para o epóxido é elevada. A principal virtude deste sistema, com $SiW_{10}\{Fe(OH_2)\}_2O_{38}^{6-}$, parece ser a elevada eficiência (> 92%) de utilização de H_2O_2 , desde que usado numa razão substrato:oxidante igual a 0,2. Por exemplo, para um equivalente de H_2O_2 , a eficiência de utilização deste na oxidação de cicloocteno cai para 41%, mantendo-se no entanto a selectividade elevada para o epóxido (>96%). Nas mesmas condições, o ciclo-hexeno (16% de conversão) deu origem a apenas 48% de epóxido para uma eficiência de utilização de H_2O_2 de 99%.

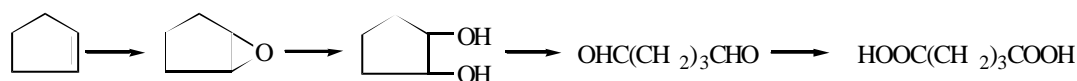
O complexo dissustituído de manganésio, um polioxometalato do tipo sanduíche preparado pela primeira vez por Tourné e colaboradores,⁷¹ $[WZnMn^{II}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$, foi referido por Neumann em 1994 como catalisador na epoxidação de alcenos (cicloocteno,

ciclo-hexeno, 1-octeno, 2-octeno, 2,3-dimetil-2-buteno) num sistema bifásico à temperatura ambiente ou inferior, apresentando selectividades elevadas (>99%) e centenas a milhares de “turnovers”, usando peróxido de hidrogénio a 30% em ligeiro excesso e 1,2-dicloroetano como solvente. Curiosamente, quando os autores usaram acetonitrilo ou álcool *t*-butílico num sistema monofásico, $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ mostrou-se completamente inactivo. Esta classe de polioxometalatos substituídos por metais de transição de fórmula geral $\text{Na}_x\text{M}_2\text{Zn}_3\text{W}_{19}\text{O}_{68}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Rh}$) tem mostrado ser de excepional actividade na epoxidação de alcenos e de grande estabilidade nas condições de reacção, principalmente quando $\text{M} = \text{Ru}$ ou Rh .⁷²⁻⁷⁸

A oxidação selectiva de ciclopenteno a glutaraldeído com peróxido de hidrogénio foi conseguida em presença de alguns heteropoliácidos de fósforo, silício e germânio, mas os melhores resultados foram obtidos com heteropoliácidos mistos do tipo $\text{H}_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$ ($x = 1-9$). Os rendimentos em 1,2-epoxiciclopentano e 1,2-ciclopentanodiol mostraram ser bastante inferiores aos registados para o glutaraldeído (esquema 2.9).⁷⁹

Os autores não fizeram qualquer referência à oxidação posterior a ácido glutárico, se bem que este produto, a formar-se, poderá não ter sido detectado pelo método cromatográfico usado no trabalho.

Esquema 2.9:



Como foi referido no primeiro capítulo, o agente oxidante mais atraente é o oxigénio molecular, mas a sua utilização é porventura a mais complexa, essencialmente devido à auto-oxidação do substrato, ou cadeia de radicais associada aos processos de oxidação orgânica, em que o O_2 está envolvido. A reacção de oxidação de ciclo-hexeno pelo oxigénio molecular, em presença de um aldeído, quando efectuada em acetonitrilo e na presença de sais de tetrabutylamónio de heteropolitungstatos lacunares substituídos do tipo Keggin $[\text{PW}_{11}(\text{M}^{\text{n}+})\text{O}_{39}]^{(7-n)-}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$), originou principalmente o epóxido e pequenas quantidades de 2-ciclo-hexenol e 2-ciclo-hexenona. O PW_{11}Co mostrou ser o mais activo dos heteropolitungstatos lacunares substituídos testados. O nível de conversão em presença de $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ foi idêntico ao do ensaio em branco

(< 4%), o que levou Mizuno a sugerir que os metais introduzidos poderiam funcionar como centros activos. Quando o peróxido de hidrogénio foi usado em substituição do oxigénio molecular, a conversão foi nula.⁸⁰ Segundo Hill,⁶² estas reacções poderão envolver, única e simplesmente, a auto-oxidação dos aldeídos a peroxiácidos, os verdadeiros responsáveis pela epoxidação dos alcenos, directamente ou através de catálise pelos POM substituídos. Esta convicção foi parcialmente reforçada por Kholdeeva^{81,82} que propôs, no entanto, o envolvimento de um mecanismo radicalar na epoxidação catalisada por $PW_{11}M$, em presença de O_2 /aldeído. O trabalho publicado pelo grupo de Novosibirsk constitui uma referência importante no campo da investigação em polioxometalatos desde há décadas. Um exemplo da pesquisa desenvolvida recentemente neste grupo diz respeito à epoxidação de alcenos catalisada por PSMT, nomeadamente sais de TBA de $PW_{11}MO_{39}^{(7-m)-}$, para $M = Co^{II}, Mn^{II}, Cu^{II}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Ru^{IV}, V^V, Nb^V$ com TBHP, H_2O_2 , PhIO ou O_2 /aldeído em acetonitrilo.⁸¹⁻⁸⁴ No caso da epoxidação de *trans*-estilbeno pelo TBHP a 60°C, a selectividade para o *trans*-epóxido decresce na ordem $Ru, Cu > Co, Mn > Nb, Ti > V$, sendo o benzaldeído o produto secundário mais abundante. Quando usaram H_2O_2 , os autores apenas registaram actividade catalítica na epoxidação de *trans*-estilbeno para o $PW_{11}Zr$.

2.2.1. Oxidação de alcenos pelo chamado sistema Ishii/Venturello

Ishii e colaboradores⁶⁴ desenvolveram a epoxidação de álcoois alílicos com peróxido de hidrogénio em condições bifásicas, usando $[C_5H_5N(CH_2)_{15}CH_3]_3[PMo_{12}O_{40}]$ (CMP, abreviadamente) como catalisador (ver capítulo 1). Posteriormente, mostraram que o sistema análogo com tungsténio (CWP) era eficiente na epoxidação selectiva de olefinas, na oxidação de álcoois e alcinos, na clivagem oxidativa de dióis vicinais a ácidos carboxílicos e na ciclização oxidativa de dióis, com formação de lactonas.^{60,64,65,85} A regioselectividade observada na epoxidação de álcoois alílicos pelo sistema de Ishii é comparável à obtida por Sharpless,¹¹ que usou hidroperóxido de *t*-butilo como oxidante.

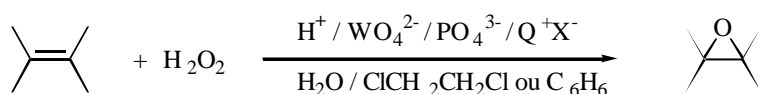
O 1-octeno foi o substrato modelo escolhido por Ishii^{60,64} em reacções de epoxidação de olefinas. Foram testados vários sistemas e o que originou melhores resultados foi o sistema $H_3PW_{12}O_{40} / CH_3(CH_2)_{15}NC_5H_5Cl$ em clorofórmio, num sistema bifásico com 3 equivalentes do transferidor de fase ($CH_3(CH_2)_{15}NC_5H_5Cl$ ou CPC). O heteropolianião

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_3 [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (CWP, abreviadamente), preparado a partir de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e 3 equivalentes de CPC, mostrou-se menos efectivo do que o sistema $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ / CPC. Os heteropolianiões de molibdénio provaram ser menos eficazes do que os correspondentes de tungsténio. Os peroxocomplexos $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}_5\text{H}_5]_3 \{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ e $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}_5\text{H}_5]_3 \{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, preparados a partir de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, CPC e H_2O_2 , respectivamente, também catalisaram a epoxidação de 1-octeno a 1,2-epoxioctano com grande selectividade. Quando usaram excesso de peróxido de hidrogénio em condições homogéneas, sob influência de CWP, 1-octeno deu origem ao ácido heptanóico por clivagem da dupla ligação, com 45% de rendimento. Este procedimento mostrou resultar ainda melhor com alcenos não terminais em condições homogéneas, como 2-octeno, com clivagem oxidativa da ligação dupla a ácido hexanóico.⁶⁰

Ishii^{60,64} epoxidou álcoois alílicos com elevada regiosselectividade, usando CMP em clorofórmio e H_2O_2 aquoso, a 60°C durante um dia. Nestas condições, o geraniol originou o 2,3-epoxigeraniol com 91% de rendimento. O catalisador de tungsténio equivalente, CWP, mostrou ser superior ao de molibdénio, CMP, na epoxidação de álcoois alílicos, em condições bifásicas e na presença de peróxido de hidrogénio. Catalisada pelo CWP, a oxidação do geraniol originou 2,3-epoxigeraniol com 98% de rendimento. Com $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}_5\text{H}_5]_3 \{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, os álcoois alílicos, mesmo em condições suaves, sofrem oxidação mais facilmente do que os alcenos, originando os correspondentes epoxiálcoois com rendimentos elevados. O peroxocomplexo $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}_5\text{H}_5]_3 \{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, obtido a partir de H_2O_2 e $(\text{CPC})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, epoxida estequiometricamente alcenos terminais e não terminais e álcoois alílicos, mesmo na ausência de peróxido de hidrogénio. Curiosamente, o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ não apresentou acção epoxidante quando testado na oxidação do geraniol.⁸⁶

Venturello^{87,88} desenvolveu um sistema catalítico com agentes de transferência de fase, como o Aliquat 336, $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$, por exemplo, para a epoxidação de olefinas em sistemas bifásicos, na presença de peróxido de hidrogénio diluído, baseado na associação de iões tungstato e fosfato em condições acídicas (esquema 2.10). A eficácia deste método depende do pH da fase aquosa, facto confirmado por Di Furia,³⁵ embora com outros transferidores de fase, tendo-se concluído que, desde que a estabilidade do epóxido o permita, quanto mais baixo for o pH, maior será o rendimento em epóxido.

Esquema 2.10:



Q^+X^- = sal do agente de transferência de fase.

Na sequência deste sistema, aquele mesmo autor^{89,90} propôs e isolou um novo composto, de fórmula $[\text{PW}_4\text{O}_{24}]^{3-}$ (ver capítulo 3), com excelentes propriedades epoxidantes, quer como reagente em quantidade estequiométrica, quer como catalisador, quando usado com peróxido de hidrogénio como co-oxidante.

Durante cerca de uma década, dois dos grupos mais activos na química de epoxidação de olefinas pelo peróxido de hidrogénio, envolvendo POM, foram o de Venturello (sistema $\text{WO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-} / \text{H}_2\text{O}_2$ / solvente clorado / Q^+X^-)⁸⁷⁻⁹¹ e o de Ishii (sistema $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} / \text{H}_2\text{O}_2$ / solvente clorado / Q^+X^-),^{60,64,92} em que Q^+X^- representa o sal do agente de transferência de fase.

Griffith⁹³ publicou a síntese de heteropoliperoxometalatos do tipo $\text{Q}_3\{(\text{XO}_4)[\text{MO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, onde $\text{Q}=(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+$ ou $(\text{PPh}_3)_4\text{N}^+$, $\text{X}=\text{P}$ ou As e $\text{M}=\text{Mo}$ ou W , baseado na síntese de Venturello⁹⁰ e alguns resultados obtidos com estes catalisadores na epoxidação de alcenos cíclicos e lineares pelo peróxido de hidrogénio. Para qualquer um dos alcenos testados, os HPA de tungsténio mostraram actividade muito superior aos de molibdénio. Dos cicloalcenos estudados, o ciclo-hexeno deu origem aos piores rendimentos, em geral. Também neste sistema, os alcenos terminais são, aparentemente, mais difíceis de oxidar do que os alcenos não terminais. O mesmo autor^{94,95} demonstrou haver pouca diferença entre $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ou $[\text{Ln}\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\}_2]^{11-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}$) na epoxidação de cicloocteno pelo peróxido de hidrogénio, uma vez que $[\text{Ln}\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\}_2]^{11-}$ parece ser decomposto pelo H_2O_2 , provavelmente a $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. Este e $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ deverão dar origem a uma mistura de heteropoliperoxocomplexos, todos com capacidade para catalisar a epoxidação de alcenos.^{90,96,97}

Tomaselli⁹⁸ preparou um peroxocomplexo idêntico ao de Venturello, mas com Mo em vez de W , cuja fórmula é $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}$. À temperatura de 40°C e em CHCl_3 , este complexo deu origem à conversão de cicloocteno no epóxido correspondente, com rendimento de 93% em 94 horas e do geraniol em 2,3-epoxigeraniol em apenas 7

horas, com um rendimento de 100%.

A epoxidação catalítica de ácido oleico é um exemplo da aplicação de H_2O_2 em síntese química. Kozhevnikov⁹⁹ publicou recentemente um trabalho interessante sobre a epoxidação de ácido oleico pelo H_2O_2 catalisada pelo composto de Ishii-Venturello, $\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4^{3-}$, sem usar os solventes clorados típicos deste sistema. Neste trabalho o epóxido foi obtido com elevada selectividade para conversões de 94 a 99% e a temperaturas entre 50 e 80°C.

2.3. Resultados e discussão

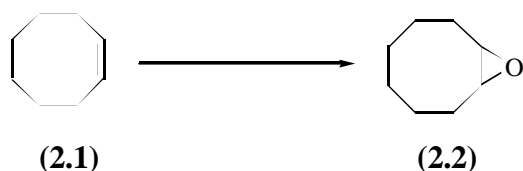
Baseados nos conhecimentos disponíveis no início deste projecto acerca da epoxidação de alcenos catalisada por polioxometalatos,⁶² sabendo que não queríamos reproduzir o trabalho desenvolvido independentemente por Venturello e Ishii e tendo decidido que o agente oxidante a usar seria o H_2O_2 , pelas razões apontadas no primeiro capítulo, foi-nos possível estabelecer as metas gerais para este trabalho. Assim, os objectivos iniciais do trabalho experimental realizado e apresentado neste capítulo passavam essencialmente pelo estabelecimento de condições reaccionais que nos permitissem epoxidar alcenos de uma forma selectiva, com conversões elevadas, usando peróxido de hidrogénio como agente dador de oxigénio e quantidades catalíticas de vários heteropolitungstatos, nomeadamente os substituídos por metais de transição como Co^{II} , Fe^{III} , Ni^{II} , Mn^{II} ou Mn^{III} , tendo em mente a conhecida analogia com as metaloporfirinas. Seria essencial encontrar condições em que os epóxidos formados fossem estáveis, evitando a abertura do anel oxirano, bem como condições em que não se registassem preferencialmente a oxidação da ligação C-H alílica ou a quebra da ligação C=C. De forma a poder tirar algumas conclusões potencialmente importantes do trabalho realizado, foi planeada a epoxidação quer de alcenos cíclicos, quer lineares. Os objectivos foram ainda alargados à epoxidação selectiva de outro tipo de compostos, como a epoxidação de olefinas com duas duplas ligações, em ambientes químicos diferenciados, de modo a testar a regioselectividade do sistema desenvolvido.

Nos ensaios de oxidação de alcenos efectuados, usámos vários fosfotungstatos de tipo Keggin na forma de sais de tetrabutylamónio e um borotungstato, este tanto na forma de sal de tetrabutylamónio como na forma de sal de hexadeciltrimetilamónio.

2.3.1. Oxidação de *cis*-cicloocteno

Por ser um substrato relativamente fácil de epoxidar e porque é muitas vezes referido em trabalhos de epoxidação de alkenos como composto de referência, o *cis*-cicloocteno (**2.1**) foi o substrato escolhido para testar as potencialidades do sistema que pretendíamos desenvolver e para nos permitir avaliar algumas variáveis ligadas às reacções de catálise oxidativa, tais como temperatura, solvente, quantidade de peróxido de hidrogénio e razão substrato:catalisador (esquema 2.11).

Esquema 2.11:



Procedemos a vários ensaios de oxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**) usando o heteropolianião lacunar de tipo Keggin, $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (PW_{11} , abreviadamente). Os resultados obtidos deram origem ao gráfico da figura 2.1. Quando a reacção foi efectuada em acetonitrilo na ausência de H_2O_2 (C1), não se verificou qualquer alteração ao fim de 4 horas e, no ensaio em branco efectuado sem heteropolianião, mas em presença de H_2O_2 (C2), em acetonitrilo, registámos 7% de conversão do alceno no respectivo epóxido.

A conversão mais elevada foi obtida ao fim de 4 horas (99%) em acetonitrilo a 80°C , para uma razão substrato:catalisador de aproximadamente 190:1 (C3). A redução da quantidade de catalisador para um terço, que corresponde a uma razão substrato:catalisador de aproximadamente 590:1, deu origem a um decréscimo de conversão para 86% no mesmo tempo de reacção (C4). Quando a reacção foi efectuada a 60°C , foram necessárias 7,5 horas para atingir 97% de rendimento em epóxido (C6). Ensaíram-se outros solventes, nomeadamente a mistura $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1) mas, ao fim de 3 horas, registámos somente 60% de conversão em epóxido com este sistema (C7), contra 97% ao fim de 3 horas em acetonitrilo. Fazendo a reacção em tetracloreto de carbono foram precisos 7 dias para atingir 71% de conversão. Por outro lado, quando PW_{11} foi usado como catalisador em

reações de epoxidação com 1,4-dioxano (C8) ou com etanol (C9) como solvente, as conversões obtidas foram inferiores às registadas em acetonitrilo. Quando repetimos a reacção C3 na presença de 7,7 mmoles de 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (BHT), obtivemos 95% de conversão em 1,2-epoxiciclooctano (C5). Estes resultados permitiram-nos tirar algumas ilações, entre as quais o facto de o melhor resultado com PW₁₁ ter sido obtido em acetonitrilo e em refluxo, bem como o afastamento da possibilidade de envolvimento de radicais na reacção de epoxidação, uma vez que a reacção decorreu normalmente na presença de BHT e não registámos a presença de produtos de oxidação alílica. Em todos os ensaios realizados na presença de catalisador e de agente oxidante, formou-se 1,2-epoxiciclooctano (**2.2**) com 100% de selectividade.

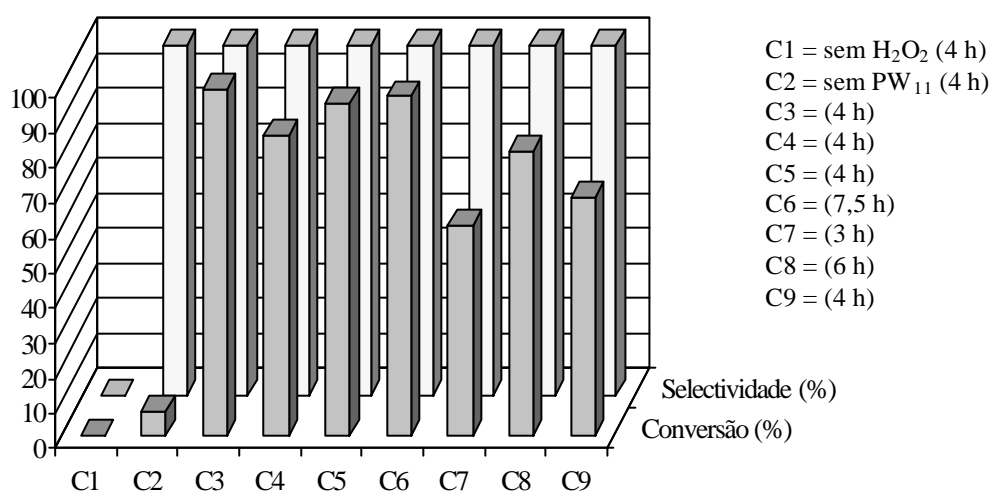


Figura 2.1. Ensaios de oxidação de *cis*-cicloocteno (7,7 mmol) com H₂O₂ a 30% (19,6 mmol) na presença de PW₁₁ (0,040 mmol, excepto C4, com 0,013 mmol). Todas as reacções foram realizadas a 80°C, excepto C6 (60°C). As reacções foram efectuadas em CH₃CN, excepto C7 (CHCl₃/CH₃OH 1:1), C8 (1,4-dioxano) e C9 (etanol). C5 foi realizada na presença de 7,7 mmoles de BHT.

Os ensaios efectuados com os heteropolianiões do tipo Keggin substituídos por metais de transição, PW₁₁Cu, PW₁₁Co, PW₁₁Ni e PW₁₁Fe, em acetonitrilo ou em etanol e na proporção substrato:catalisador de 190:1 (figura 2.2), demonstraram que estes são, regra geral, menos eficazes e menos selectivos para a epoxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**) do que o heteropolianião lacunar, PW₁₁. Enquanto PW₁₁Cu deu origem a 5% de conversão em acetonitrilo (C10) e 9% de conversão em etanol (C11) ao fim de 24 horas em refluxo,

PW₁₁Co não passou dos 36% em acetonitrilo (C12) e dos 63% em etanol (C13), apresentando cerca de 90% de selectividade para o epóxido (**2.2**). PW₁₁Ni deu origem a resultados muito interessantes ao fim de 6 horas, 92% e 73% de conversão em 1,2-epoxiciclooctano (com 100% de selectividade) em acetonitrilo (C14) e em etanol (C16), respectivamente. Ao fim de 24 horas, PW₁₁Ni deu mesmo origem a 98% de conversão do alceno, mas a selectividade para o epóxido baixou para os 77% (C15). O catalisador PW₁₁Fe deu origem a conversões elevadas quer em acetonitrilo (C17), quer em etanol (C18), mas acompanhadas de baixa selectividade para o epóxido, principalmente no caso da reacção em acetonitrilo (C17). Nesta reacção verificou-se mesmo a abertura do anel e formação de ácido octanodióico.

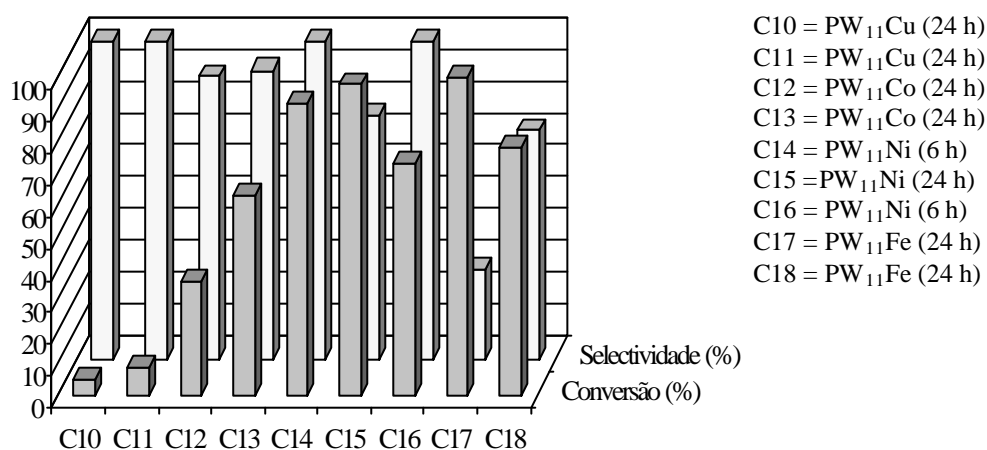


Figura 2.2. Ensaio de oxidação de *cis*-cicloocteno (7,7 mmol) com H₂O₂ a 30% (19,6 mmol) na presença de PW₁₁M (0,04 mmol), com uma razão substrato:catalisador de aproximadamente 190:1. Todas as reacções foram efectuadas a 80°C. As reacções C10, C12, C14, C15 e C17 foram efectuadas em CH₃CN, enquanto as reacções C11, C13, C16 e C18 foram efectuadas em etanol.

Outros estudos, em que alterámos as condições reaccionais para uma razão substrato:catalisador à volta de 1400:1 e reduzimos o peróxido de hidrogénio para 7,8 mmol (cerca de 1 equivalente relativamente ao substrato) conduziram a resultados menos interessantes. Os resultados mais significativos estão ilustrados na figura 2.3. Após 96 horas à temperatura ambiente (C21) obtivemos 57% de conversão, o mesmo valor que o obtido a 60°C durante 24 horas (C20). Tal como tínhamos observado anteriormente para

PW₁₁, também para esta razão substrato:catalisador (1400:1) o único produto detectado foi o 1,2-epoxiciclooctano (**2.2**). A conversão mais elevada foi obtida com PW₁₁Fe, mas a selectividade para o epóxido quedou-se pelos 36% (C22). Os melhores resultados foram novamente obtidos a 80°C e para o heteropolitungstato lacunar PW₁₁, com o qual, ao fim de 24 horas, a conversão atingiu 70% em acetonitrilo (C19, 962 “turnovers”), 75% em 1,4-dioxano (C24, 1031 “turnovers”) e 23% em THF (C23, 316 “turnovers”).

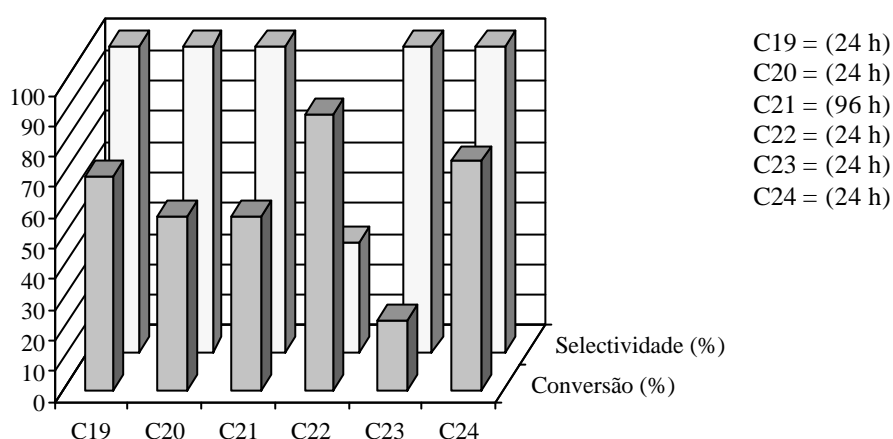


Figura 2.3. Ensaio de oxidação de *cis*-cicloocteno (7,7 mmol) com H₂O₂ a 30% (7,8 mmol) na presença de PW₁₁ (0,0056 mmol), excepto C22, com PW₁₁Fe (0,0055 mmol). As reacções foram efectuadas a 80°C, excepto C20 (60°C) e C21 (temperatura ambiente). Todas as reacções foram realizadas em CH₃CN, excepto C23 (THF) e C24 (1,4-dioxano).

Na figura 2.4 podemos verificar que a epoxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**), em acetonitrilo, catalisada por PW₁₁ numa relação de 1375:1 e na presença de 1 equivalente de H₂O₂ a 30% evolui de uma forma lenta. Ao fim de 4 horas de reacção a conversão do substrato não ultrapassou os 60% e, ao fim de 24 horas, apenas 70% do substrato se converteu em 1,2-epoxiciclooctano (**2.2**).

Foram realizados ensaios em branco sem qualquer heteropolianião, com vários solventes a 80°C, nomeadamente com acetonitrilo (MeCN), 1,2-dicloroetano (DCE), 1,4-dioxano, tetra-hidrofurano (THF), etanol e a mistura 1:1 de clorofórmio/metanol (figura 2.5). O ensaio em branco em 1,4-dioxano deu origem a 19% de conversão, enquanto o ensaio em branco em etanol deu origem a 23% de conversão, em 1,2-dicloroetano atingiu 22% e na mistura clorofórmio/metanol (1:1) chegou aos 18%,

todos ao fim de 24 horas. Por seu lado, o ensaio em branco em THF originou apenas 8% de conversão, mas a solubilidade dos sais de TBA neste solvente é muito baixa, o que se repercutiu no rendimento obtido no ensaio efectuado com o heteropolianião PW_{11} (C23, figura 2.3). Entre os ensaios realizados, todos a 80°C, a reacção em acetonitrilo e sem HPA não se mostrou significativamente diferente das outras, apresentando mesmo a conversão de *cis*-cicloocteno mais baixa ao fim de 24 horas, logo a seguir ao referido THF. Este facto parece afastar a hipótese de formação de ácido peroximídico como espécie reactiva na oxidação de *cis*-cicloocteno quando se utiliza CH_3CN como solvente nas condições usadas no nosso trabalho.

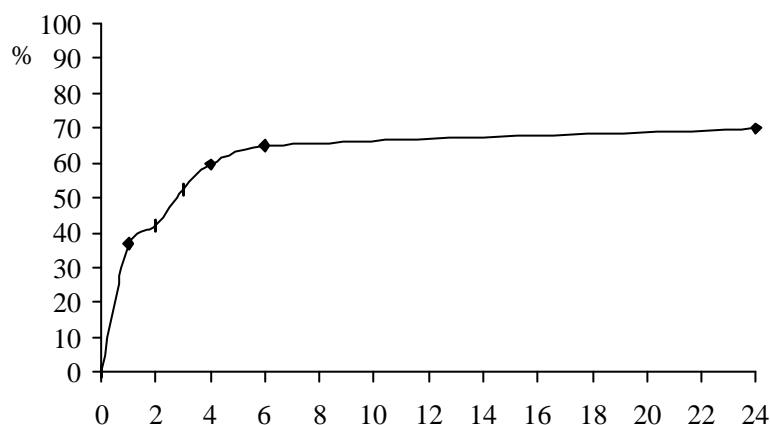


Figura 2.4. Evolução da reacção de epoxidação de *cis*-cicloocteno (7,7 mmol) a 1,2-epoxiciclooctano pelo H_2O_2 a 30% (7,8 mmol) na presença de PW_{11} (0,0056 mmol) em CH_3CN a 80°C (reacção C19 para uma razão substrato:catalisador igual a 1375:1).

De um modo geral, o solvente com o qual se obtiveram melhores resultados foi o acetonitrilo e registou-se a ocorrência de epoxidação de *cis*-cicloocteno com todos os solventes testados nos ensaios em branco. Aparentemente, este facto não se associa à formação de ácido peroximídico, por reacção entre o peróxido de hidrogénio e o acetonitrilo e conhecido pelas suas propriedades epoxidantes.⁸ Será de realçar que não observámos, por cromatografia gasosa, a formação de acetamida nas reacções em que usámos acetonitrilo como solvente, o que constitui um dado essencial para provar o não envolvimento de ácido peroximídico neste sistema.

O uso de solventes como acetona (que não testámos), etanol, 1,4-dioxano ou

tetra-hidrofurano na presença de peróxido de hidrogénio concentrado é potencialmente perigoso.¹⁰⁰ Daí que, tanto por razões de segurança, como pela análise aos resultados obtidos no nosso laboratório e aos resultados publicados na literatura, pensamos que o acetonitrilo é o solvente indicado para este tipo de reacções, pelo menos enquanto não se desenvolverem métodos que possibilitem usar aquele que se considera como solvente ideal, a água.¹⁰¹

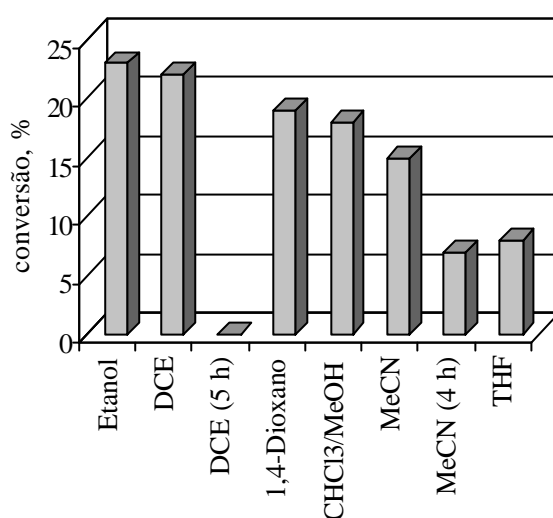


Figura 2.5. Ensaio de oxidação de *cis*-cicloocteno (7,7 mmol) com H₂O₂ a 30% (7,8mmol; 19,6 mmol no caso do etanol) na ausência de catalisador. Todas as reacções foram efectuadas a 80°C durante 24 horas, excepto quando é indicado na figura.

Dos resultados obtidos com *cis*-cicloocteno (**2.1**) e do facto de, em muitas das transformações estudadas, se registarem excelentes rendimentos no respectivo epóxido (**2.2**), poder-se-á propor que a intervenção oxidativa do sistema HPA-H₂O₂ não envolverá espécies radiculares. O facto de, na presença de BHT, se ter obtido 95% de conversão em 1,2-epoxíciclooctano (C5, figura 2.1), reforça esta hipótese na epoxidação de *cis*-cicloocteno, em presença do heteropolianião PW₁₁. Dos resultados obtidos podemos concluir ainda que o heteropolianião PW₁₁ deu origem às melhores percentagens de conversão de (**2.1**) e apresentou grande selectividade para o epóxido (**2.2**) enquanto o heteropolianião PW₁₁Ni se comportou de modo semelhante em etanol.

A reacção de epoxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**) catalisada pelo heteropolianião PW₁₁ foi mais rápida quando usámos a razão substrato:catalisador 190:1, em acetonitrilo a

80°C (C3). De facto, passados 60 minutos do início da reacção já se registava uma conversão de 80%, sendo 100% em 1,2-epoxíciclooctano (**2.2**). Quando a mesma reacção foi efectuada a 60°C, foram necessários 150 minutos para atingir 81% de rendimento em epóxido (C6). A redução da quantidade de catalisador para um terço deu origem a um decréscimo na velocidade da reacção e só ao fim de 240 minutos se atingiram os 86% de conversão (C4). Por outro lado, quando PW_{11} foi usado como catalisador em reacções de epoxidação com 1,4-dioxano (C8), a velocidade de reacção foi inferior à registada para o acetonitrilo (figura 2.6).

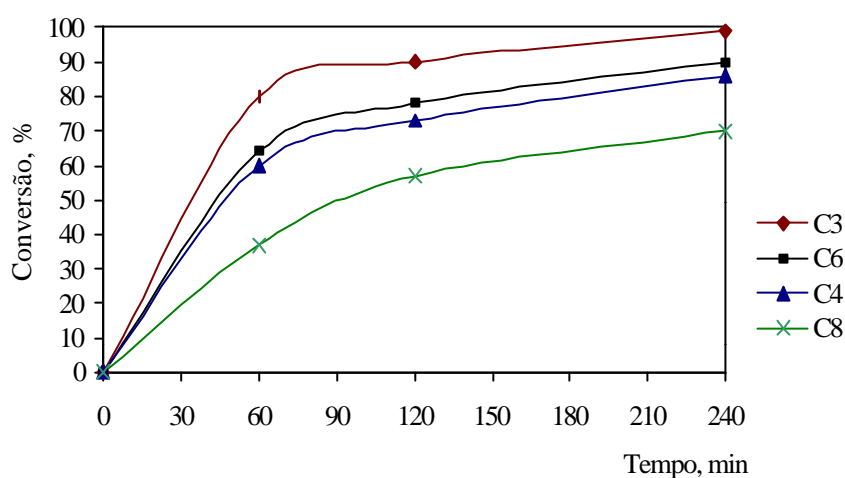


Figura 2.6. Evolução da conversão ao longo do tempo nas reacções de oxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**) catalisadas pelo heteropolianião PW_{11} , em várias condições (ver também figura 2.1).

A decomposição do peróxido de hidrogénio ao longo da reacção de epoxidação de *cis*-cicloocteno na presença de PW_{11} (figura 2.7) e de $PW_{11}Fe$ (figura 2.8) foi determinada por titulação de alíquotas do meio reaccional com sulfato de cério ao longo de 4 e 24 horas, respectivamente. Apesar de não conhecermos o mecanismo das reacções de epoxidação catalisadas por estes complexos, podemos assumir a transferência de um oxigénio para o alceno e o envolvimento de uma mole de peróxido de hidrogénio por cada mole de epóxido formado. Assim, a eficiência na utilização de H_2O_2 foi aproximadamente 41% ao fim de 4 horas no caso de PW_{11} e 43% ao fim de 24 horas no caso de $PW_{11}Fe$ e a degradação do peróxido de hidrogénio no meio reaccional foi superior a 50% em qualquer dos casos.

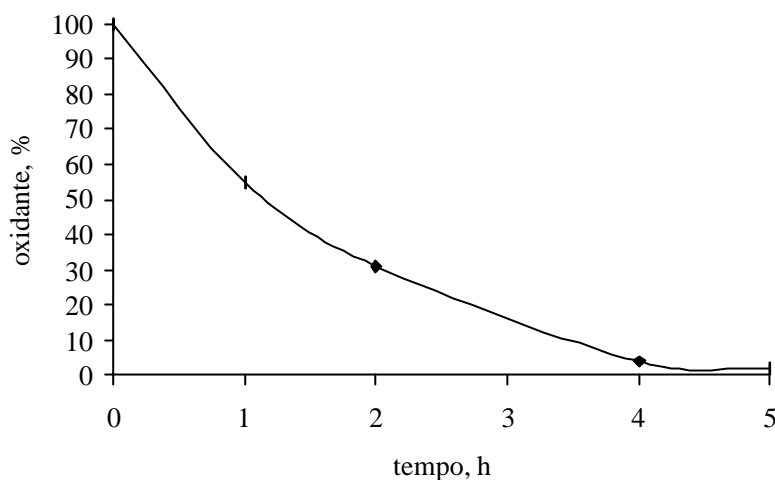


Figura 2.7. Variação da concentração de H_2O_2 determinada por titulação com sulfato de cério ao longo de 5 horas na reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno (7,7 mmol) realizada a 80°C em CH_3CN , com H_2O_2 a 30% (19,6 mmol) e na presença de PW_{11} (0,040 mmol).

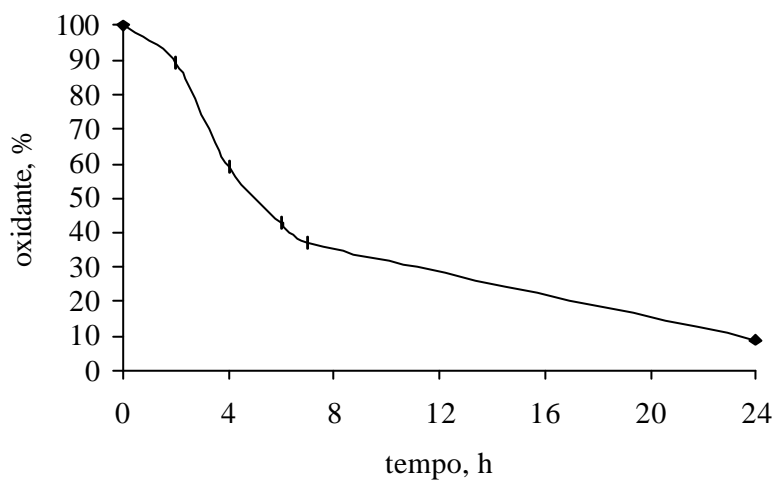


Figura 2.8. Variação da concentração de H_2O_2 determinada por titulação com sulfato de cério ao longo de 24 horas na reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno (7,7 mmol) realizada a 80°C em CH_3CN , com H_2O_2 a 30% (19,6 mmol) e na presença de PW_{11}Fe (0,040 mmol).

Este substrato permitiu-nos, de um modo geral, estabelecer que o solvente a usar no futuro deveria ser o acetonitrilo e que as reacções deveriam ser realizadas à temperatura de refluxo, salvo em circunstâncias em que tal não fosse aconselhável, quer pela possível

instabilidade de substratos ou produtos mais lábeis, quer pela indesejável baixa de selectividade para os produtos desejados. Neste caso, as reacções levadas a cabo a 60°C deram a ideia de que a oxidação ocorre igualmente em tempo útil, embora de uma forma ligeiramente mais lenta, o mesmo não se passando para as reacções à temperatura ambiente. Aachamos ainda que se poderá afirmar que a razão substrato:catalisador deverá ser menor do que 1000, para que as reacções deste género, com peróxido de hidrogénio como agente oxidante, ocorram no espaço de algumas horas. Necessariamente, para razões substrato:catalisador superiores a 1000, as reacções serão mais lentas e poderemos esperar períodos de 24 horas ou mais. Aparentemente, o PW_{11} será o melhor catalisador em reacções de epoxidação de alcenos, contrastando com o $PW_{11}Cu$, sem dúvida aquele que deu piores indicações nestes ensaios de epoxidação de cicloocteno, enquanto o $PW_{11}Co$ e o $PW_{11}Ni$ deram origem a percentagens de conversão razoáveis. Estes quatro heteropolitungstatos deram origem apenas ao 1,2-epoxiciclooctano, enquanto o $PW_{11}Fe$ deu sinais de ser um catalisador pouco selectivo, o que se virá a confirmar ao longo deste trabalho.

2.3.2. Oxidação de 1-octeno, estireno e 2-octeno

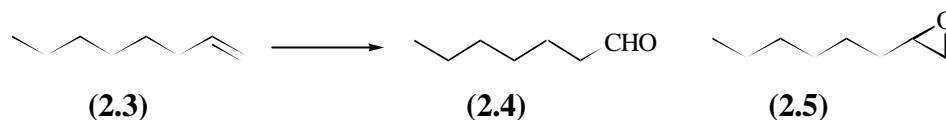
Atendendo aos resultados obtidos na epoxidação de *cis*-cicloocteno (2.1), em que alguns dos heteropolitungstatos testados deram origem a resultados bastante interessantes, tanto pelo rendimento em 1,2-epoxiciclooctano (2.2) como pela elevada selectividade registada para o epóxido, considerámos importante avaliar a actividade catalítica de alguns desses complexos em alcenos com ligações duplas em ambientes distintos, nomeadamente: 1-octeno (2.3), estireno (2.6), 2-octeno (2.12) e, como veremos mais adiante, (+)-3-careno (2.15), geraniol (2.20) e nerol (2.22). Nalguns casos foi possível manter as condições reaccionais testadas para (2.1) mas, noutros casos, foi necessário proceder a algumas alterações.

2.3.2.1. Oxidação de 1-octeno

No caso de 1-octeno (2.3), um alceno linear em que a dupla ligação é terminal, importava avaliar a reactividade do substrato e a selectividade obtida relativamente ao epóxido correspondente (esquema 2.12). Enquanto PW_{11} e $PW_{11}Co$ deram origem a

percentagens de conversão de 1-octeno (**2.3**) inferiores às registadas nas reacções de oxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**) com estes fosfotungstatos, os dois sais de $BW_{11}Mn$ originaram resultados um pouco melhores, em termos de conversão.

Esquema 2.12:



De facto, a reacção mostrou ser bastante lenta e, ao fim de 6 horas a refluxo em acetonitrilo, registaram-se conversões desde 8% para $PW_{11}Co$ a 51% para $HDTMABW_{11}Mn$, passando pelos 33% de conversão obtidos com PW_{11} e pelos 44% quando usámos $TBABW_{11}Mn$, sempre para uma relação substrato:catalisador igual a 200:1 (figura 2.9).

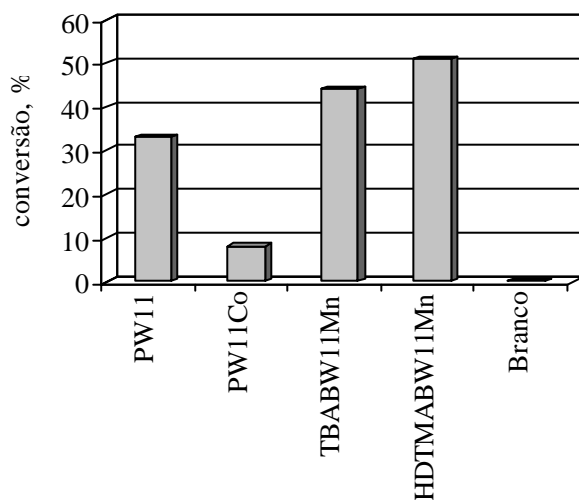


Figura 2.9. Conversão obtida nas reacções de oxidação de 1-octeno (1 mmol) ao fim de 6 horas de reacção a 80°C com H_2O_2 a 30% (3 mmol) na presença de 0,005 mmol de vários heteropolianióes. O solvente usado foi o acetonitrilo (5 ml).

No entanto, os dois catalisadores de fósforo deram origem preferencialmente a 1,2-epoxioctano (**2.5**), enquanto os de boro levaram à cisão da dupla ligação e formação preferencial de heptanal (**2.4**) (figura 2.10). No sistema de Ishii, o 1-octeno também pode sofrer cisão da dupla ligação, mas foi descrito que dá origem a quantidades elevadas de

ácido heptanóico.⁶⁰

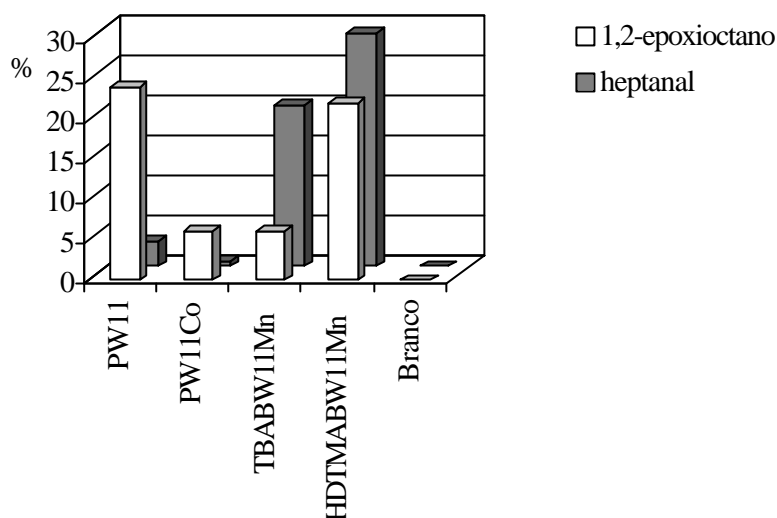
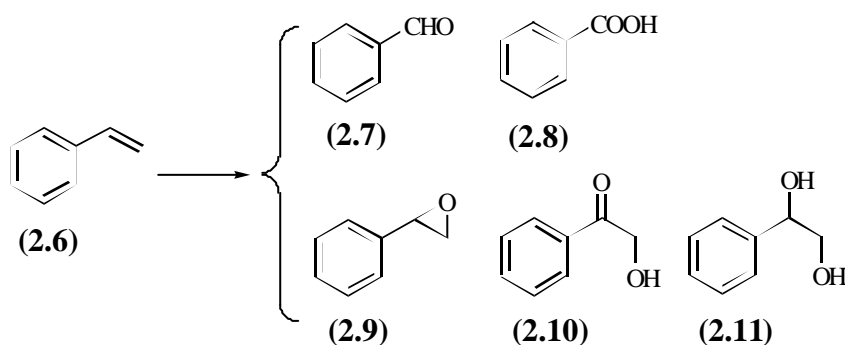


Figura 2.10. Produtos de oxidação de 1-octeno (1 mmol) ao fim de 6 horas de reacção a 80°C com H₂O₂ a 30% (3 mmol) na presença de 0,005 mmol de vários heteropolianíões. O solvente usado foi o acetonitrilo (5 ml).

2.3.2.2. Oxidação de estireno

No caso do estireno (**2.6**), um alceno em que a dupla ligação também é terminal, com a particularidade de ser ao mesmo tempo um alcenilbenzeno, interessava avaliar quer a reactividade do substrato, quer a selectividade obtida relativamente ao epóxido (**2.9**) correspondente, composto bastante importante na indústria.

Esquema 2.13:



No entanto, quando a reacção foi realizada a 80°C, a valores de conversão acima dos

50% corresponderam valores de selectividade bastante baixa para 1-fenil-1,2-epoxietano (**2.9**). De facto e como se pode ver no esquema 2.13, além do epóxido (**2.9**) (1-fenil-1,2-epoxietano ou feniloxirano) observou-se a formação de outros produtos de oxidação de (**2.6**), sendo o benzaldeído (**2.7**) sempre maioritário. O heteropolianião PW_{11} , bastante selectivo na epoxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**) e de 1-octeno (**2.3**), deu igualmente origem ao 1-fenil-1,2-epoxietano (**2.9**), mas obtiveram-se igualmente α -hidroxiacetofenona (**2.10**), ácido benzóico (**2.8**) e benzaldeído (**2.7**), sendo este último o produto maioritário ao longo do período em que seguimos a reacção por cromatografia gasosa (figura 2.11). Os resultados publicados por Neumann para este substrato, embora com outros oxidantes, também evidenciam a formação de misturas de produtos de oxidação, incluindo o epóxido e o benzaldeído.⁵⁸

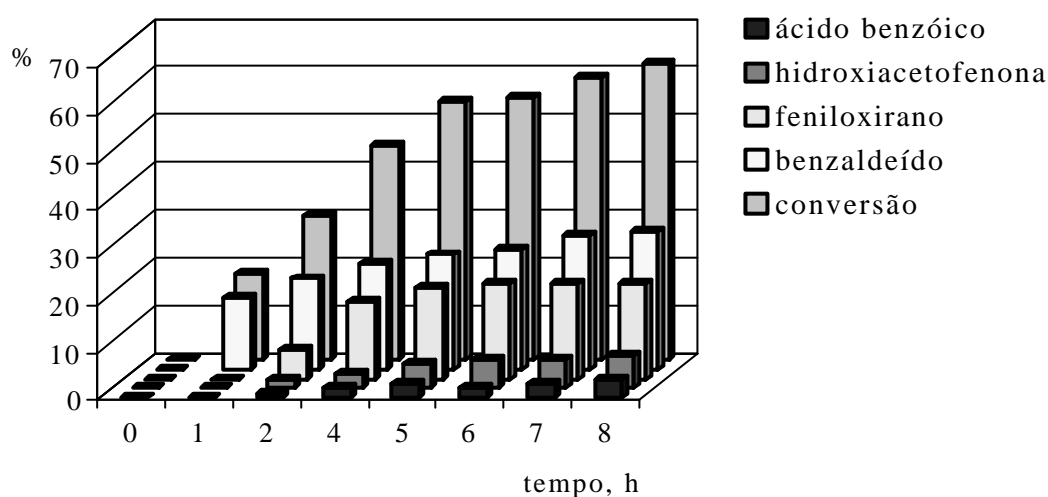


Figura 2.11. Evolução das reacções de oxidação de estireno (1 mmol) pelo H_2O_2 a 30% (3 mmol), na presença do heteropolianião PW_{11} (0,005 mmol), a refluxo em CH_3CN (5 ml) durante 8 horas de reacção.

Uma vez que a temperatura de refluxo poderia ser a responsável pela baixa selectividade para o epóxido (**2.9**) desejado, foi decidido testar o mesmo sistema a uma temperatura inferior. Quando a mesma reacção com PW_{11} foi levada a cabo a $60^\circ C$, a velocidade da reacção decresceu um pouco, a conversão ao fim de 8 horas de reacção foi ligeiramente menor, mantendo-se no entanto o benzaldeído (**2.7**) como produto maioritário

(figuras 2.12 e 2.13).

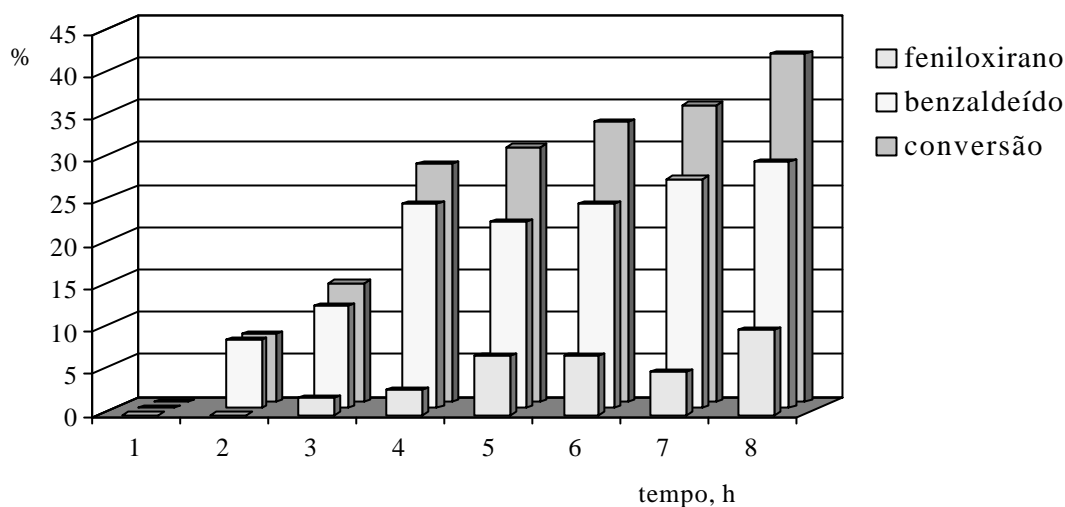


Figura 2.12. Evolução das reacções de oxidação de estireno (1 mmol) pelo H_2O_2 a 30% (3 mmol), durante 8 horas a 60°C, em CH_3CN (5 ml), na presença do heteropolianião PW_{11} (0,005 mmol).

Não registámos a formação de hidroxiaacetofenona (**2.10**) nem de ácido benzóico (**2.8**), o que de algum modo indicia um efeito nefasto da temperatura mais elevada sobre a selectividade da reacção. No entanto, não nos foi possível obter só o 1-fenil-1,2-epoxietano (**2.9**), nem obtê-lo como produto maioritário.

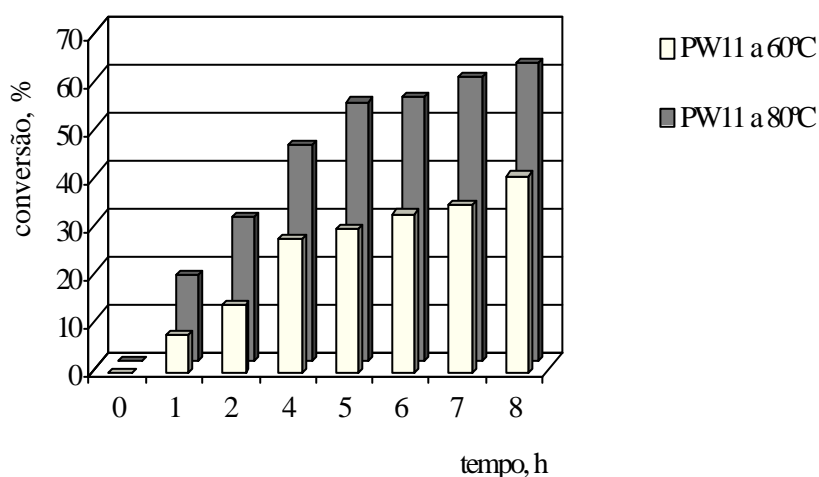


Figura 2.13. Evolução comparativa da conversão nas reacções de oxidação de estireno com o heteropolianião PW_{11} a 80°C e a 60°C.

Ao compararmos as percentagens de conversão obtidas na reacção de oxidação do estireno quando catalisada pelos heteropolitungstatos substituídos por metais de transição com a catalisada pelo ião lacunar e com o ensaio em branco, obtém-se um gráfico como o da figura 2.14, em que se pode ver que não há grandes diferenças entre os valores de conversão, quer parciais, quer no final das oito horas, quando o catalisador está presente. No ensaio em branco, sem heteropolitungstato mas na presença de peróxido de hidrogénio, a conversão não ultrapassou os 10%.

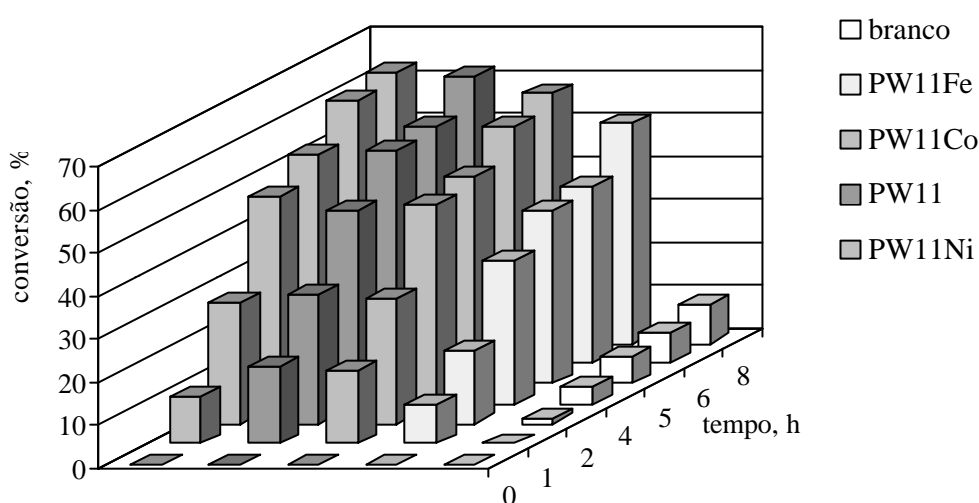


Figura 2.14. Comparação da evolução da conversão ao longo do tempo nas reacções de oxidação de estireno (1 mmol) a 80°C na presença dos heteropolianiões $PW_{11}Fe$, $PW_{11}Co$, $PW_{11}Ni$ e PW_{11} (0,005 mmol), bem como no ensaio em branco. Reacções em acetonitrilo (5 ml), na presença de H_2O_2 a 30% (3 mmol).

Se nos valores de conversão não foram encontradas grandes diferenças, já no que diz respeito aos produtos obtidos e suas abundâncias relativas, podemos salientar algumas particularidades. De facto, nas reacções de oxidação de estireno catalisadas por $PW_{11}Fe$, o 1-fenil-1,2-epoxietano (**2.9**) é o produto minoritário, estando o benzaldeído (**2.7**) presente sempre em maior quantidade (figura 2.15).

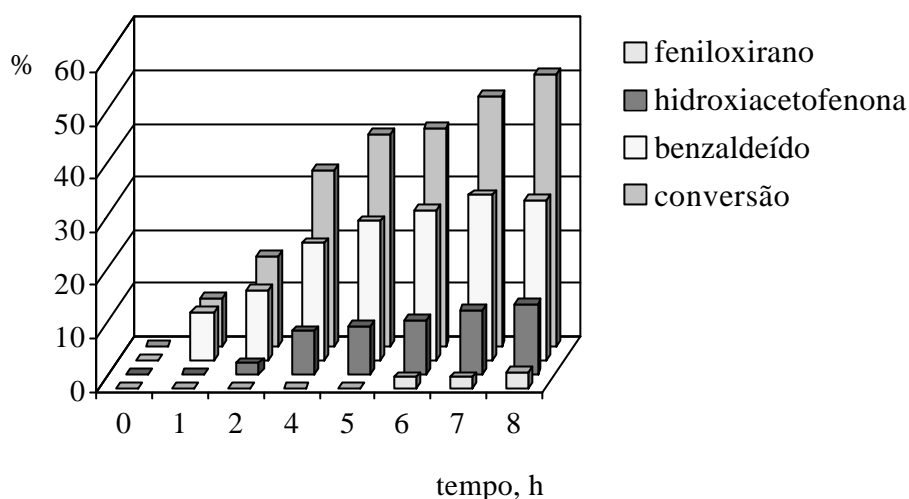


Figura 2.15. Evolução da conversão nas reacções de oxidação de estireno (1 mmol) a refluxo em acetonitrilo (5 ml), na presença do heteropolianião $PW_{11}Fe$ (0,005 mmol), pelo H_2O_2 a 30% (3 mmol).

Quando a reacção foi efectuada na presença de $PW_{11}Ni$, o benzaldeído, fruto da cisão da dupla ligação, manteve-se como produto principal, mas foi possível ainda identificar o seu produto de oxidação, o ácido benzóico (**2.8**).

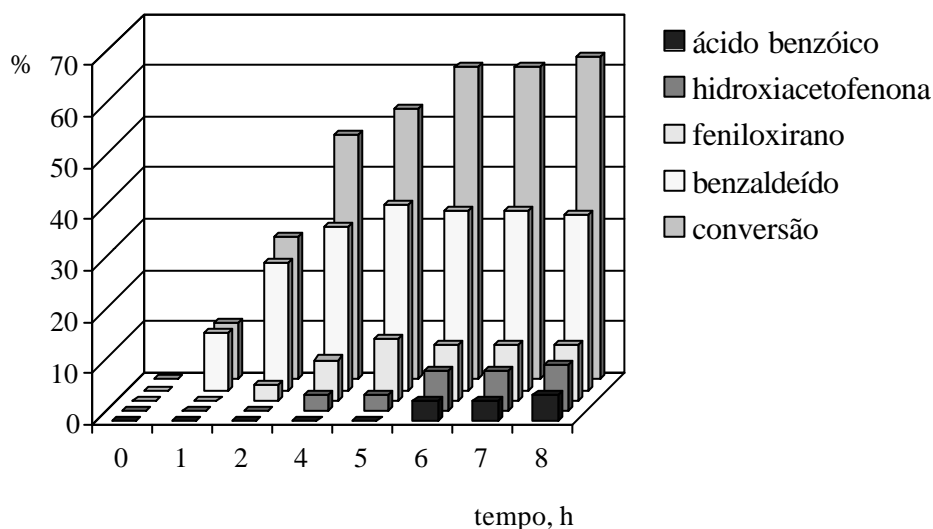


Figura 2.16. Evolução da conversão nas reacções de oxidação de estireno (1 mmol) a refluxo em acetonitrilo (5 ml), na presença do heteropolianião $PW_{11}Ni$ (0,005 mmol), pelo H_2O_2 a 30% (3 mmol).

O 1-fenil-1,2-epoxietano não atinge sequer os 10%, havendo ainda abertura do anel oxirano e formação da α -hidroxiacetofenona (**2.10**), provavelmente por oxidação do correspondente 1-fenil-1,2-etanodiol (**2.11**), que não detectámos por cromatografia gasosa, no caso de PW_{11}Ni (figura 2.16).

A reacção de oxidação de estireno (**2.6**) apresenta características semelhantes na presença de PW_{11}Co , com a particularidade de, neste caso, termos detectado e identificado por GC-MS o 1-fenil-1,2-etanodiol (**2.11**), resultante da abertura do anel oxirano. Também neste caso o benzaldeído é maioritário ao longo de toda a reacção (figura 2.17).

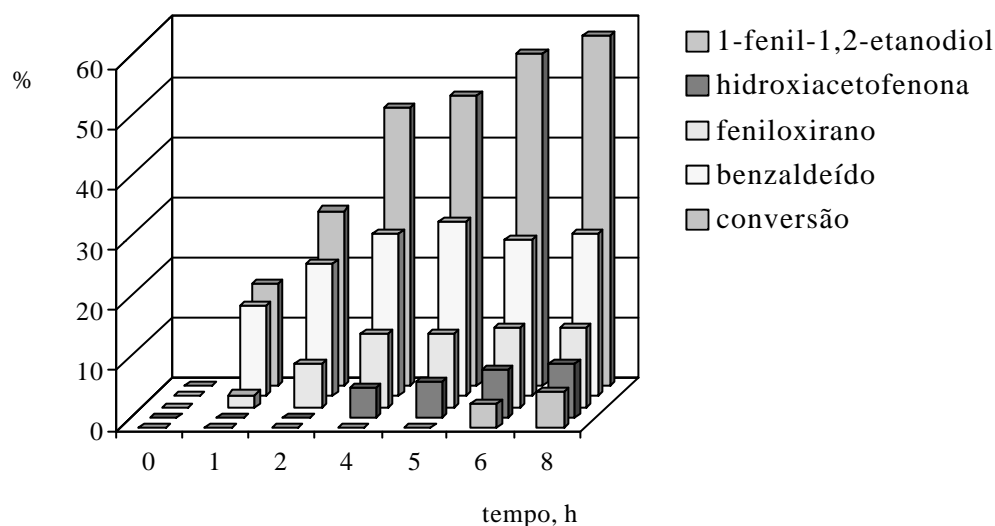


Figura 2.17. Evolução da conversão nas reacções de oxidação de estireno (1 mmol) a refluxo em acetonitrilo (5 ml), na presença do heteropolianião PW_{11}Co (0,005 mmol), pelo H_2O_2 a 30% (3 mmol).

2.3.2.3. Oxidação de 2-octeno

No caso de um alceno linear em que a dupla ligação não é terminal, como 2-octeno (**2.12**), além de avaliar a reactividade do substrato em condições reaccionais semelhantes às usadas para os outros alcenos, era também importante registar a selectividade relativamente ao epóxido correspondente. Ao fim de 6 horas de reacção, a conversão de 2-octeno (**2.12**) registada situou-se entre 33% para PW_{11}Co e 82% para PW_{11} (figura 2.18).

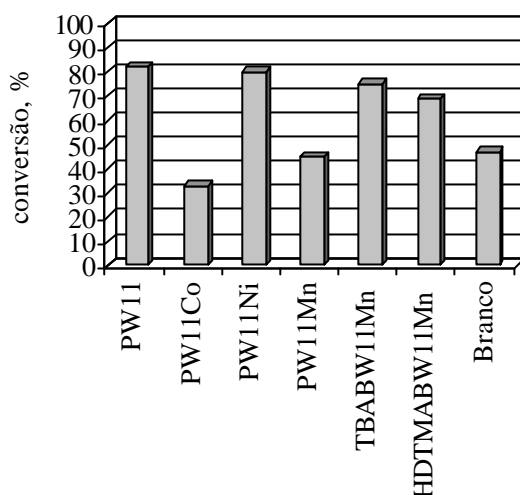


Figura 2.18. Conversão de 2-octeno (1 mmol) ao fim de 6 horas de reacção com H_2O_2 a 30% (3 mmol), em refluxo em 2 ml de acetonitrilo e em presença de vários heteropolianíons (0,005 mmol).

Ao contrário do observado para os alcenos terminais anteriores, em todas as reacções de oxidação realizadas com 2-octeno (**2.12**) o produto maioritário foi sempre o 2,3-epoxioctano (**2.14**) e, quando a reacção foi levada a cabo na presença de PW_{11}Co ou PW_{11}Mn , o epóxido foi mesmo o único produto detectado por GC-MS (figura 2.19).

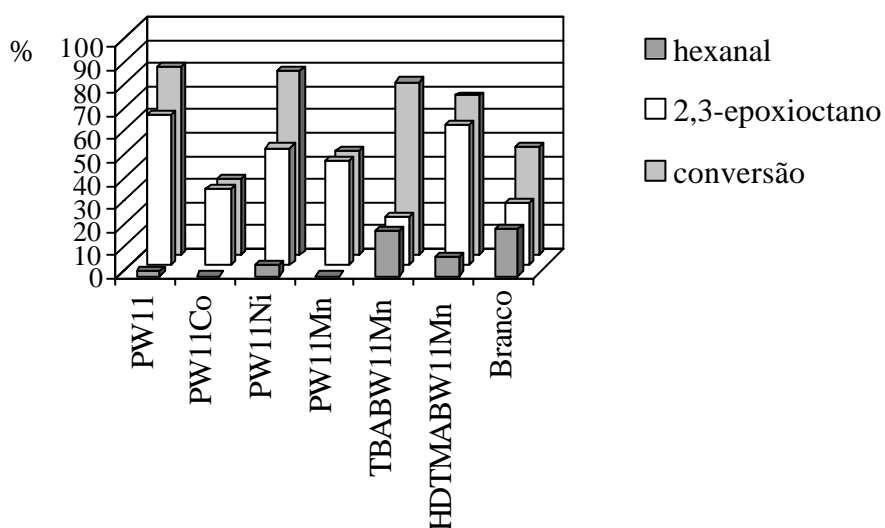
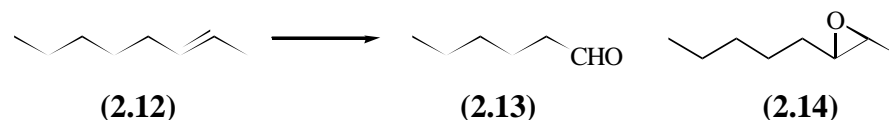


Figura 2.19. Conversão e produtos de oxidação de 2-octeno (1 mmol) ao fim de 6 horas de reacção com H_2O_2 a 30% (3 mmol), em refluxo em 2 ml de acetonitrilo e em presença de vários heteropolianíons (0,005 mmol).

O outro produto da oxidação de 2-octeno, minoritário, foi o hexanal (**2.13**), resultante da cisão da dupla ligação (esquema 2.14).

Esquema 2.14:



Na figura 2.20 relacionam-se os valores de conversão total e de selectividade para 2,3-epoxioctano (**2.14**) obtidos nas reacções de oxidação de 2-octeno (**2.12**), salientando-se os valores de selectividade que, no caso de PW_{11}Co e PW_{11}Mn são iguais a 100%, apesar de os valores de conversão registados serem inferiores ao do ensaio em branco. Este apresenta, no entanto, apenas 57% de selectividade para o epóxido pretendido. O heteropolitungstato lacunar, PW_{11} , não apresenta, neste caso, o mesmo comportamento que havíamos registado na epoxidação de cicloocteno. Além de dar origem a conversões modestas, a selectividade evidenciada para o 2,3-epoxioctano é relativamente baixa (79%).

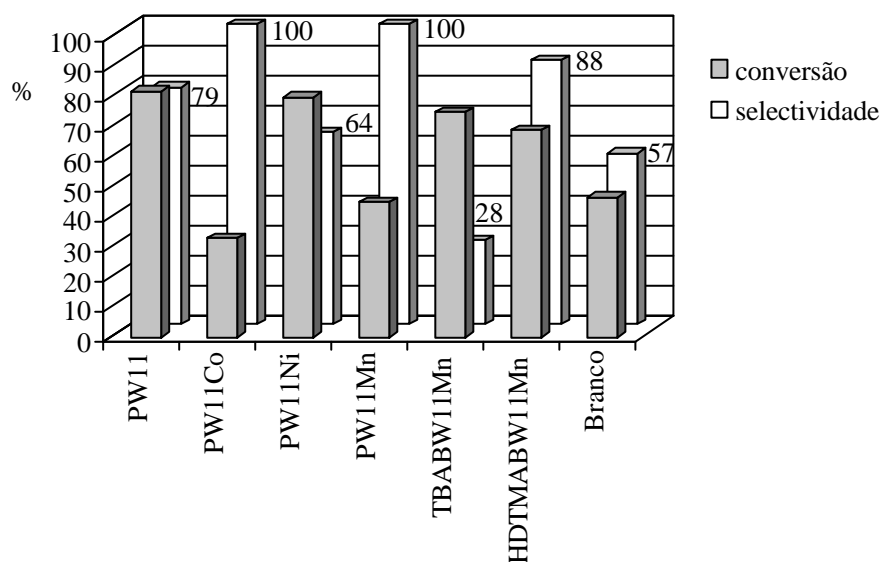


Figura 2.20. Conversão e selectividade nas reacções de oxidação de 2-octeno (1 mmol) ao fim de 6 horas de reacção com H_2O_2 a 30% (3 mmol), em refluxo em 2 ml de acetonitrilo e em presença de vários heteropolianíons (0,005 mmol).

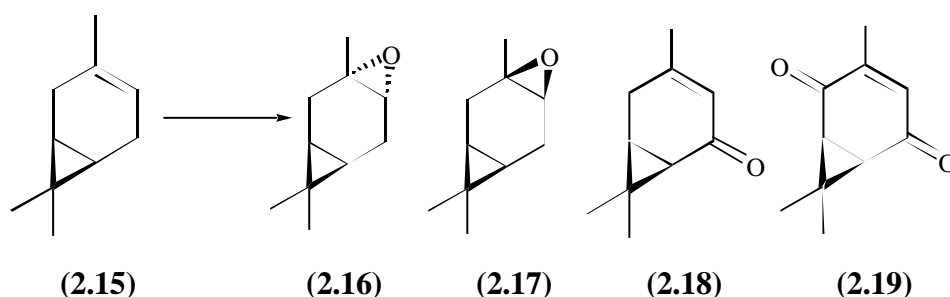
2.3.3. Oxidação de monoterpenos insaturados

Os terpenos podem ser encontrados em todas as partes das plantas e ocorrem ainda em musgos, algas e líquenes. Os compostos da classe têm sido usados desde a antiguidade como aromatizantes e conservantes e em perfumes e medicamentos, tanto na forma de extractos como em óleos.¹⁰² Sabendo que os terpenos são uma das fontes mais abundantes de produtos naturais que podem ser transformados em produtos comercialmente úteis e correspondendo a um interesse especial do nosso grupo nessas transformações,^{103,104} foi considerado essencial estudar as transformações oxidativas de (+)-3-careno (**2.15**), geraniol (**2.20**) e nerol (**2.22**) pelo peróxido de hidrogénio na presença de vários heteropolitungstatos (HPT).¹⁰⁵⁻¹⁰⁸

2.3.3.1. Oxidação de (+)-3-careno

Quando começámos este estudo com os heteropolitungstatos descritos, já sabíamos que a oxidação de (+)-3-careno (3,7,7-trimetilbicyclo[4.1.0]hept-3-eno) pelo peróxido de hidrogénio catalisada por Mn(III) porfirinas, realizada no mesmo laboratório, dava origem essencialmente a quatro produtos detectados por cromatografia gasosa (GC) (esquema 2.15). Na presença de várias Mn(III) porfirinas, o produto maioritário resultante da reacção de oxidação de (+)-3-careno (**2.15**) foi sempre o α -3,4-epoxicarano (**2.16**), normalmente seguido do β -3,4-epoxicarano (**2.17**), da 3-careno-5-ona (**2.18**) e, em menor quantidade, da 3-careno-2,5-diona (**2.19**). Os produtos foram isolados por cromatografia em coluna e em camada fina e caracterizados por GC-MS e por RMN.^{109,110}

Esquema 2.15:



Na figura 2.21 ilustram-se os valores de conversão obtidos na oxidação catalítica de

(+)-3-careno (**2.15**) na presença de PW_{11} com 1, 2, 4 e 6 equivalentes de H_2O_2 , em reacções realizadas em acetonitrilo (refluxo) e seguidas por GC durante 5 horas.

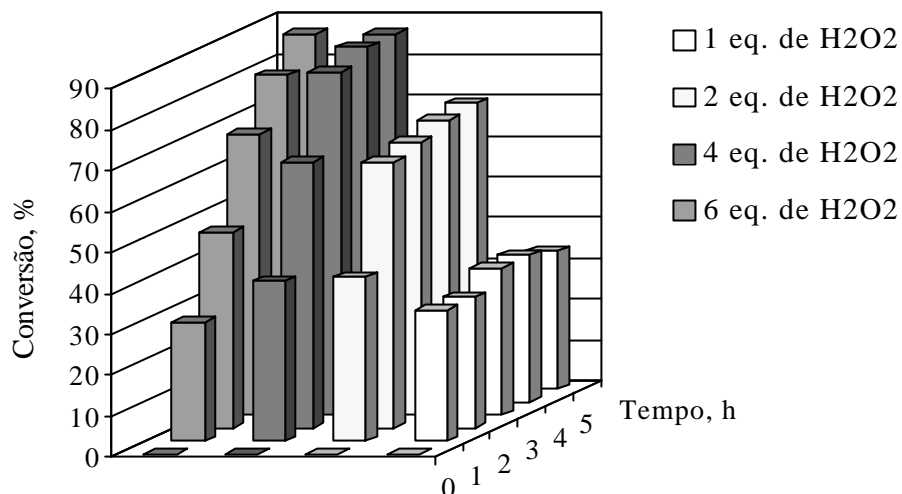


Figura 2.21. Conversão registada nos ensaios de oxidação de (+)-3-careno (0,34 mmol) na presença de PW_{11} (0,005 mmol) com vários equivalentes de H_2O_2 a 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo). As reacções foram efectuadas a refluxo em acetonitrilo (1,5 ml).

A conversão obtida em presença de PW_{11} com 1 equivalente de H_2O_2 não ultrapassa 35% ao fim de 5 horas, enquanto para 2 equivalentes do agente oxidante se atingiram 70% de conversão do substrato. Usando quatro ou seis equivalentes de H_2O_2 , os valores finais de conversão às 5 horas de reacção são praticamente iguais, 87 e 88%, respectivamente.

No entanto, como se pode ver na figura 2.22, a adição de seis equivalentes de H_2O_2 tem um efeito nefasto sobre a selectividade da reacção para a formação de α -3,4-epoxicarano (**2.16**), que desce para 82%, contrariamente aos 100% registados para 1, 2 e 4 equivalentes. Tal como aconteceu nas reacções de oxidação de (+)-3-careno (**2.15**) catalisadas por metaloporfirinas, a concentração inicial do H_2O_2 e a quantidade adicionada à reacção influenciam drasticamente a selectividade obtida. Daí que, também por analogia com o trabalho desenvolvido com as Mn(III) porfirinas, se tenha optado por usar o H_2O_2 aquoso a 30% diluído em acetonitrilo (1:10, v/v).

Contrariamente ao descrito para as metaloporfirinas,^{109,110} os ensaios que realizámos na presença de vários polioxometalatos deram origem ao α -3,4-epoxicarano (**2.16**) com 100% de selectividade, excepto quando que se usou $PW_{11}Ni$ (figura 2.23).

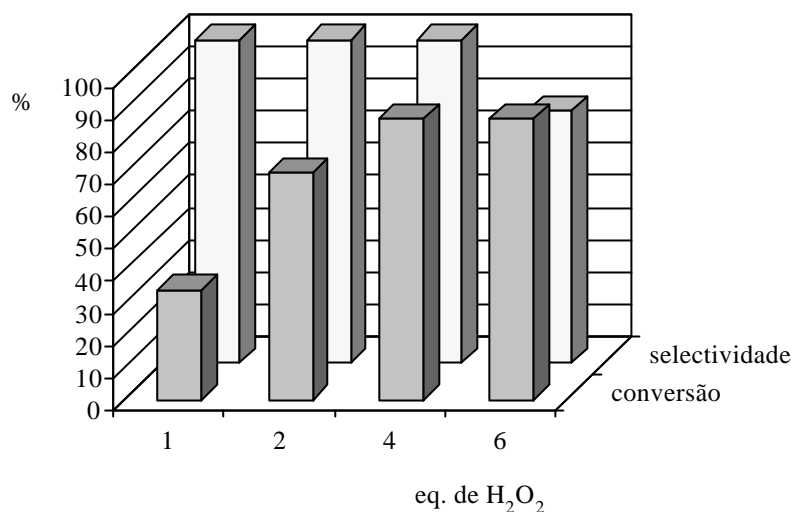


Figura 2.22. Conversão de (+)-3-careno e selectividade para o α -3,4-epoxicarano relacionadas com a quantidade de H₂O₂ adicionado ao meio reaccional. Ensaio de oxidação de (+)-3-careno (0,34 mmol) com PW₁₁ (0,005 mmol) e com 1, 2, 4 e 6 equivalentes de H₂O₂ a 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo) ao fim de 5 horas a refluxo em CH₃CN.

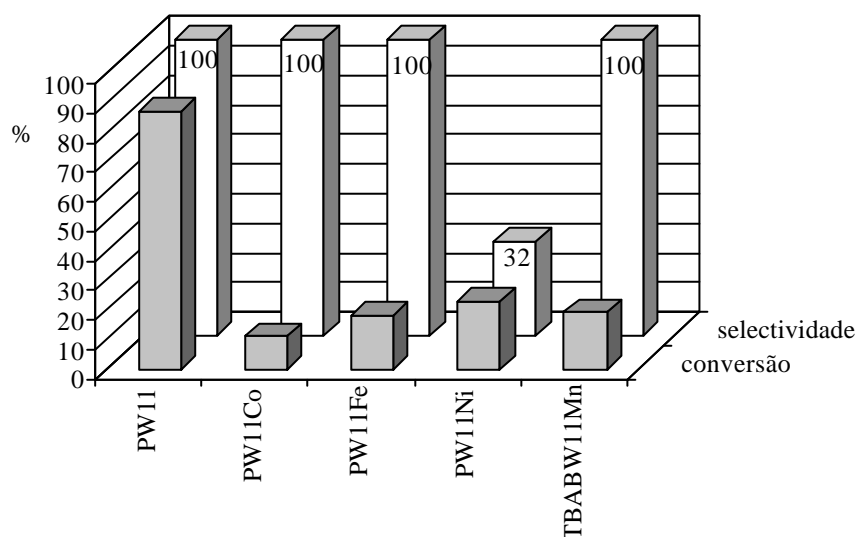


Figura 2.23. Conversão e selectividade ao fim de 5 horas nos ensaios de oxidação de (+)-3-careno (0,34 mmol) com 4 equivalentes de H₂O₂ 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo), na presença de PW₁₁, PW₁₁Co, PW₁₁Fe, PW₁₁Ni e TBABW₁₁Mn (0,005 mmol), a refluxo em CH₃CN.

A conversão registada com todos os heteropolitungstatos substituídos por metais de transição testados foi sempre baixa, sendo a mais elevada a obtida com PW_{11}Ni , mas neste caso a selectividade para o α -epóxido (**2.16**) desceu para 32% ao fim de 5 horas de reacção (figura 2.23).

Quando a mesma reacção foi efectuada na presença de 6 equivalentes de H_2O_2 , tal como acontecera para PW_{11} , também os sais de TBA de PW_{11}Fe , PW_{11}Ni e BW_{11}Mn viram os valores de selectividade para o α -epóxido (**2.16**) baixarem bastante. PW_{11}Co foi excepção, uma vez que a 18% de conversão fez corresponder 100% de selectividade. A reacção não ocorreu na ausência de catalisador e PW_{11}Cu , PW_{11}Mn e $\text{HDTMABW}_{11}\text{Mn}$ não catalisaram a epoxidação de (+)-3-careno (**2.15**) nas condições testadas (figura 2.24).

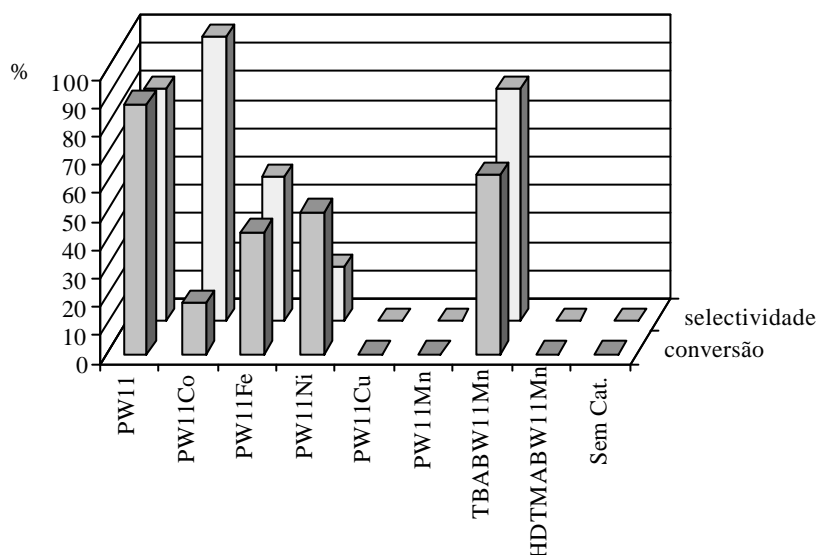


Figura 2.24. Conversão e selectividade ao fim de 5 horas nos ensaios de oxidação de (+)-3-careno (0,34 mmol) com 6 equivalentes de peróxido de hidrogénio 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo), na presença de vários heteropolianões (0,005 mmol).

2.3.3.2. Oxidação de geraniol

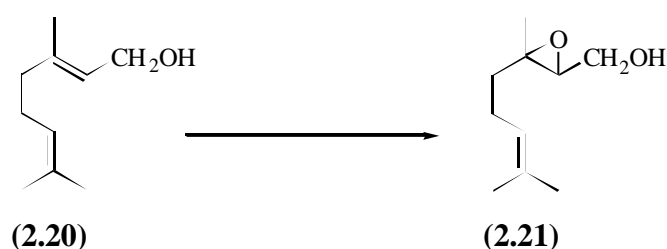
De uma forma aparentemente lógica, as primeiras reacções de epoxidação de geraniol (**2.20**) (*trans*-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol) foram realizadas em condições semelhantes às da epoxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**) com PW_{11} em acetonitrilo, em refluxo, sem qualquer protecção da luz. O geraniol (**2.20**) rapidamente se transformou mas, a contrapor à elevada selectividade observada nas reacções efectuadas em presença deste

catalisador na epoxidação de *cis*-cicloocteno, obtivemos dezenas de picos nos cromatogramas de controlo da reacção. Mesmo reduzindo a quantidade de H_2O_2 para metade, o resultado foi semelhante, uma vez que mantivemos as restantes condições. Quando fizemos a reacção à temperatura ambiente, os resultados foram bastante melhores, uma vez que só obtivemos quatro produtos da oxidação do geraniol, mas o ensaio em branco, sem polioxometalato, deu origem a resultados semelhantes em selectividade, embora inferiores em termos de conversão.

Foi então que decidimos adaptar para este caso concreto algumas das condições usadas nas reacções de oxidação de geraniol catalisadas por metaloporfirinas e que estavam a decorrer no mesmo laboratório.^{105,107,109,110} Passámos a fazer as reacções de oxidação de geraniol no escuro (com o balão de fundo redondo envolvido em papel de alumínio) e à temperatura ambiente e substituímos o peróxido de hidrogénio a 30% por uma solução de H_2O_2 a 30% diluída em acetonitrilo (1:10, v/v).

Mais uma vez, escolhemos PW_{11} como catalisador modelo para optimização das condições de reacção de epoxidação de geraniol (**2.20**), uma vez que este polioxometalato dera origem às melhores percentagens de conversão e selectividade para a epoxidação de *cis*-cicloocteno (**2.1**), sem esquecer que o mesmo se verifica para outros alcenos testados entretanto. Começámos por comparar a relação substrato:catalisador 200:1 (G1), semelhante à usada nos ensaios com *cis*-cicloocteno, com uma reacção em que usámos metade do catalisador, na relação aproximada de 400:1 (G2). Em ambos os casos obtivemos maioritariamente 2,3-epoxigeraniol (**2.21**) (esquema 2.16). A reacção G1 foi sempre mais rápida e deu origem a conversões parciais mais elevadas mas, ao fim de 7 horas, a selectividade para o 2,3-epoxigeraniol ficou-se pelos 95% contra 100% no caso de G2, a de menor concentração de catalisador.

Esquema 2.16:



A partir dos resultados anteriores, comparámos o ensaio G2, em que foram adicionadas 2 mmoles de H_2O_2 no início da reacção, com a de outro ensaio com 0,25 mmoles de H_2O_2 no início e adição de 0,25 mmoles de 60 em 60 minutos (G3), por analogia com as condições de epoxidação de geraniol (**2.20**) catalisada por metaloporfirinas. Em ambos os casos só obtivemos 2,3-epoxigeraniol (**2.21**) e, apesar de não haver grande diferença nas percentagens de conversão obtidas, a velocidade de reacção de G2 mostrou ser sempre superior à de G3. Aparentemente, não haverá qualquer vantagem em adicionar o oxidante lentamente ao longo da reacção, uma vez que não se perde em selectividade e se ganha em conversão quando adicionamos 2 equivalentes do oxidante ao iniciar a reacção de epoxidação de geraniol (**2.20**) em presença de quantidades catalíticas de PW_{11} .

Uma vez que a reacção em que se usou a razão substrato:catalisador 200:1 (G1) dera origem a conversões mais elevadas do que a correspondente com 400:1, importava saber se a adição parcial de H_2O_2 poderia atenuar o efeito negativo sobre a selectividade sem comprometer a conversão. Comparámos o ensaio G1, com 2 mmoles de H_2O_2 adicionadas no início da reacção, com a de outro ensaio com 0,28 mmoles de H_2O_2 no início e adição de 0,28 mmoles de 60 em 60 minutos, mantendo a razão substrato:catalisador 200:1 (G4). No último caso só obtivemos 2,3-epoxigeraniol, mas o rendimento não é muito superior ao de G2 e obriga ao uso do dobro de catalisador, ou seja, a eficiência da reacção catalítica é muito menor. Ou seja, neste caso parece haver vantagem na adição do oxidante gradualmente ao longo da reacção, uma vez que se ganha em selectividade o que se perde em conversão quando adicionamos aproximadamente 2 equivalentes do oxidante, mas em alíquotas de 60 em 60 minutos.

Quando a reacção análoga a G2 foi efectuada com apenas 1 ml de acetonitrilo (G5), a velocidade da reacção desta última foi sempre superior e obtivemos 100% de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol (**2.21**).

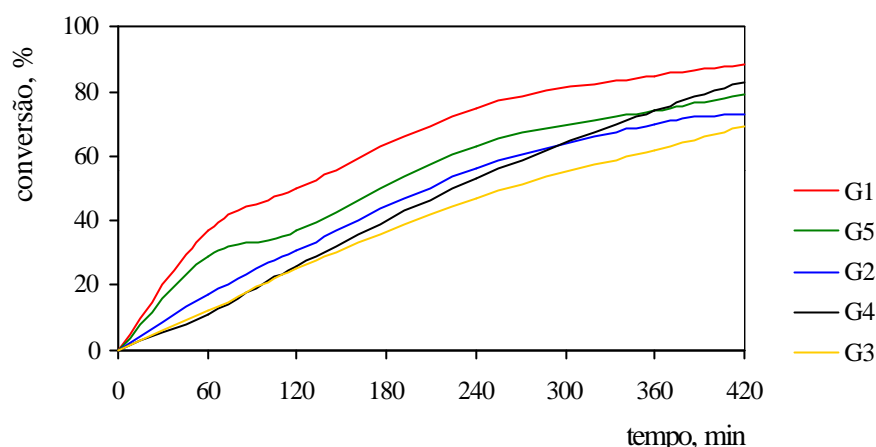


Figura 2.25. Oxidação de geraniol (1 mmol) em presença de PW_{11} com H_2O_2 a 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo). As reacções foram efectuadas em 3 ml de acetonitrilo (excepto G5, realizada em 1 ml de CH_3CN), durante 7 horas à temperatura ambiente e no escuro. As reacções G2, G3 e G5 foram efectuadas na presença de 0,0025 mmol de PW_{11} . As reacções G1 e G4 foram efectuadas na presença de 0,005 mmol de PW_{11} . As reacções G1, G2 e G5 foram levadas a cabo com 2 mmoles de H_2O_2 adicionadas no início da reacção. G3 e G4 decorreram com 0,25 e 0,28 mmoles de H_2O_2 , adicionadas no início e posterior adição de 0,25 e 0,28 mmoles de 60 em 60 minutos, respectivamente.

Podemos comparar as reacções descritas anteriormente através de um único gráfico (figura 2.25), onde se pode ver que G1 foi, sem dúvida, a reacção mais rápida e que originou maiores percentagens de conversão, mas esse facto acabou por ser ultrapassado pelo abaixamento na selectividade para o 2,3-epoxigeraniol. As reacções G4 e G5 deram origem a conversões mais baixas, mas onde só obtivemos 2,3-epoxigeraniol. A reacção G5 deu origem a 316 “turnovers”, enquanto G4 se ficou pelos 166. O ensaio em branco, realizado sem heteropolitungstato e mantendo as outras condições de G5, deu origem a 4% de conversão do geraniol.

O geraniol, um álcool alílico que oferece vários locais possíveis de ataque oxidativo, nomeadamente as duas ligações duplas, as duas ligações C-H alílicas e o grupo OH, produz exclusivamente 2,3-epoxigeraniol de uma forma regio e quimiosselectiva quando a reacção é catalisada por $PW_{11}Mn$, $PW_{11}Co$ e $PW_{11}Fe$ em presença de peróxido de hidrogénio. De facto, a selectividade obtida para 1,2-epoxigeraniol (**2.21**) foi igual a 100% quando usámos $PW_{11}Mn$, $PW_{11}Co$ e $PW_{11}Fe$, embora para $PW_{11}Co$ a conversão tenha sido bastante baixa.

PW₁₁ deu origem à conversão mais elevada ao fim de 7 horas (89%), mas a selectividade para o epóxido (**2.21**) ficou-se pelos 95%. PW₁₁Ni deu origem apenas a 4% de conversão de (**2.20**), com 81% de selectividade para o epóxido (figura 2.26).

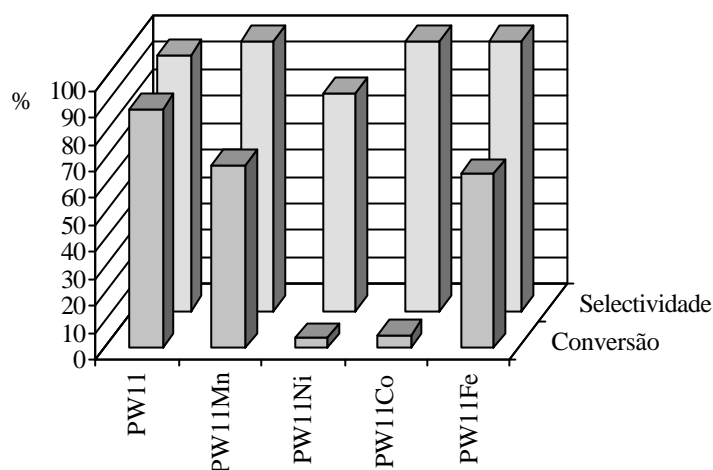
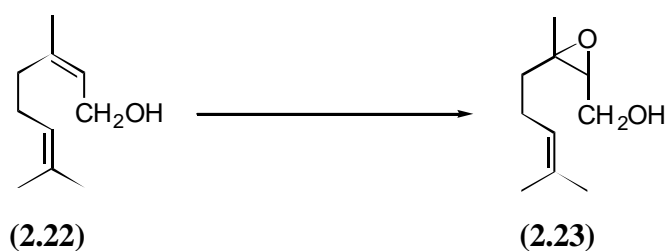


Figura 2.26. Oxidação de geraniol (1 mmol) pelo H₂O₂ a 30% diluído 1:10 (v/v em acetonitrilo), 2 mmol adicionadas no início da reacção, catalisada por 0,005 mmol de PW₁₁, PW₁₁Mn, PW₁₁Ni, PW₁₁Co ou PW₁₁Fe em acetonitrilo, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz durante 7 horas.

2.3.3.3. Oxidação de nerol

As reacções de oxidação de nerol (**2.22**) (*cis*-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol) foram feitas nas condições usadas na oxidação de geraniol (**2.20**), mas os resultados obtidos diferiram ligeiramente (esquema 2.17). PW₁₁ voltou a ser o catalisador mais eficiente, mas foi também o menos selectivo para o 2,3-epoxinerol (**2.23**) (figura 2.27).

Esquema 2.17:



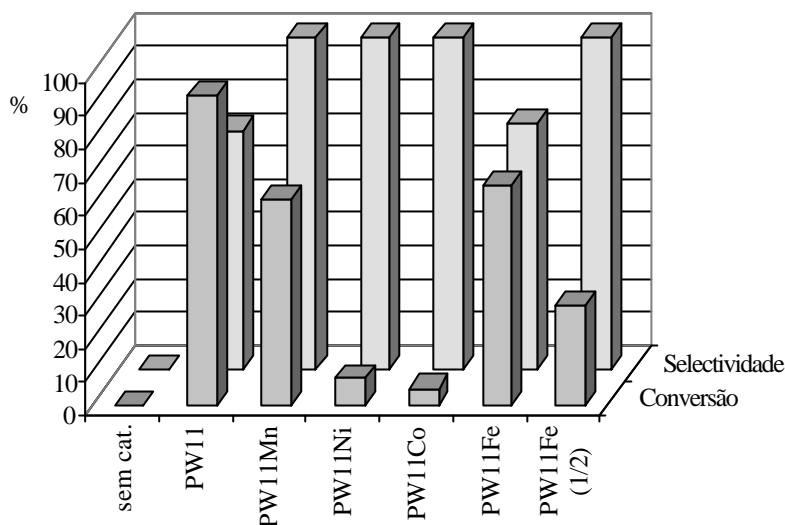
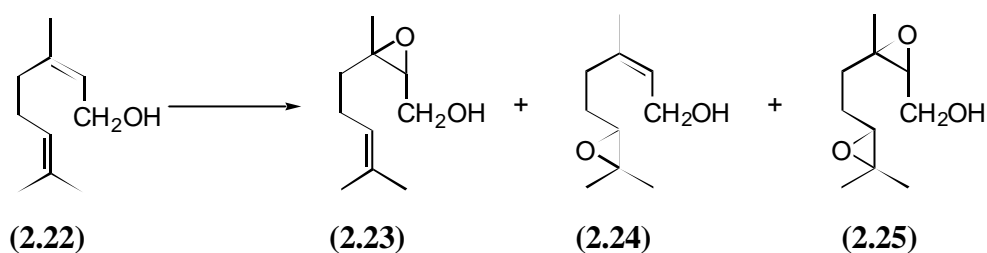


Figura 2.27. Epoxidação de nerol (1 mmol) pelo H_2O_2 a 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo), sendo as 2 mmol adicionadas no início da reacção, catalisada por 0,005 mmol de PW_{11} , PW_{11}Mn , PW_{11}Ni , PW_{11}Co ou PW_{11}Fe em acetonitrilo, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz durante 7 horas.

PW_{11}Mn deu origem apenas ao 2,3-epoxinerol (**2.23**), para uma conversão de 62%, enquanto PW_{11}Ni e PW_{11}Co deram origem apenas ao epóxido (**2.23**), mas com rendimentos de 8 e 5%, respectivamente. Com PW_{11}Fe registámos 66% de conversão e 74% de selectividade para (**2.23**) mas, quando reduzimos a concentração de catalisador para metade, a uma conversão menor correspondeu 100% de selectividade para (**2.23**).

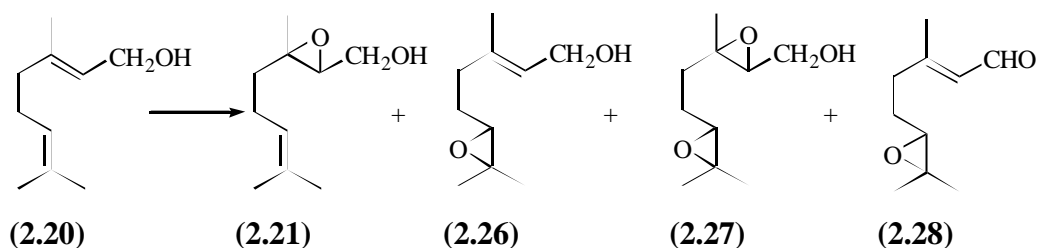
O geraniol e o nerol apresentam duas ligações duplas, ambas trissubstituídas. Contudo, a densidade electrónica da dupla ligação $\text{C}_2\text{-C}_3$ é significativamente menor do que da $\text{C}_6\text{-C}_7$, devido à proximidade do grupo hidroxilo.⁸⁶ Em muitos casos referidos na literatura, a distribuição dos produtos de epoxidação destes substratos parece ser dominada pela densidade electrónica das duas ligações duplas, o que favorece a epoxidação na posição $\text{C}_6\text{-C}_7$.^{86,110} Em trabalho recente desenvolvido no nosso grupo, quando as mesmas reacções foram realizadas na presença de Mn(III) porfirinas, as reacções de oxidação de nerol (**2.22**) deram origem a 2,3-epoxinerol (**2.23**), 6,7-epoxinerol (**2.24**) e 2,3,6,7-diepoxinerol (**2.25**) (esquema 2.18).^{109,110}

Esquema 2.18:



No caso do geraniol (2.20), além de 2,3-epoxigeraniol (2.21), 6,7-epoxigeraniol (2.26) e 2,3,6,7-diepoxygeraniol (2.27), as reacções de oxidação na presença de Mn(III) porfirinas originaram 6,7-epoxigeraniol (2.28) (esquema 2.19).^{109,110}

Esquema 2.19:



Nos poucos casos em que a epoxidação se dá preferencialmente na posição C₂-C₃, este facto tem sido explicado pela formação de um complexo envolvendo o centro metálico, o oxidante e o substrato, podendo haver coordenação através do grupo hidroxilo destes monoterpenos.^{29,86,111} Dos resultados aqui apresentados, podemos afirmar que estamos em presença de um novo exemplo de epoxidação em que o grupo hidroxilo parece ser o responsável pela regiosselectividade evidenciada por este sistema.

2.4. Referências

1. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 9.
2. D. Swern, *Organic Peroxides*, D. Swern (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1970, volume 1, capítulo 6.
3. G. Goor, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, capítulo 2.
4. J.O. Edwards, R. Curci, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, capítulo 4.
5. R.A. Sheldon, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (Ed.), VCH, Weinheim, 1996, volume 1, página 411.
6. F.A. Carey, *Organic Chemistry*, 2ª edição, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1992.
7. G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
8. L.A. Arias, S. Adkins, C.J. Nagel, R.D. Bach, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 888.
9. R.D. Bach, M.W. Klein, R.A. Ryntz, J.W. Holubka, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 2569.
10. R.P. Heggs, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2484.
11. K.B. Sharpless, T.R. Verhoeven, *Aldrichim. Acta*, **1979**, 12, 63.
12. K.B. Sharpless, R.C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 6136.
13. N. Milas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 2342.
14. J. Mlochowski, S.B. Said, *Pol. J. Chem.*, **1997**, 71, 149.
15. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2879.
16. M. Mugdan, D.P. Young, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2988.
17. J. Prandi, H.B. Kagan, H. Mimoun, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2617.
18. D. Prat, R. Lett, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 707.
19. D. Prat, B. Delpech, R. Lett, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 711.
20. M. Quenard, V. Bonmarin, G. Gelbard, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 2237.

21. M. Quenard, V. Bonmarin, G. Gelbard, L. Krumenacker, *New J. Chem.*, **1989**, 13, 183.
22. G.B. Payne, P.H. Williams, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 54.
23. Z. Raciezewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 1267.
24. H. Mimoun, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), Pergamon, Oxford, 1987, volume 6, página 317.
25. K.S. Kirshenbaum, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 1979.
26. H.C. Stevens, A.J. Kaman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 734.
27. E.G.E. Hawkins, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2169.
28. W.F. Brill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 141.
29. T. Katsuki, *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, volume 2, página 261.
30. T. Katsuki, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5974.
31. B.E. Rossiter, T. Katsuki, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 464.
32. K.B. Sharpless, *Chem. Britain*, **1986**, 38.
33. R.M. Hanson, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 1922.
34. Y. Gao, R.M. Hanson, J.M. Klunder, S.Y. Ko, H. Masamune, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5765.
35. O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2688.
36. O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *Nouv. J. Chim.*, **1985**, 9, 147.
37. O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena, *J. Mol. Catal.*, **1985**, 33, 241.
38. W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2801.
39. R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 7345.
40. T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 140, 189.
41. P.R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450, Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, Nova Iorque, 1986.
42. B. Meunier, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1411.

43. R.A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1994.
44. F. Montanari, L. Casella, *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*, Kluwer, Dordrecht, 1994.
45. D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 251.
46. A. M. d'A. Rocha Gonsalves, M.M. Pereira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 113, 209.
47. D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 737.
48. S. Quici, S. Banfi, G. Pozzi, *Gazz. Chim. Ital.*, **1993**, 123, 597.
49. M.G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 78, 21.
50. R.W. Fischer, W.A. Herrmann, *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, volume 2, página 341.
51. W.A. Herrmann, R.W. Fischer, D.W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1638.
52. J. Rudolph, K.L. Reddy, J.P. Chiang, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6189.
53. A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2591.
54. C.L. Hill, R.B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 536.
55. D. Mansuy, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D.K. Lyon, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7222.
56. W. Nam, S.J. Yang, H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1996**, 17, 625.
57. R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1324.
58. R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6025.
59. X. Zhang, M.T. Pope, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 201.
60. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3587.
61. C.L. Hill, A.M. Khenkin, M.S. Weeks, Y. Hou, *Catalytic Selective Oxidation*, S.T. Oyama, J.W. Hightower (Eds.), ACS Symposium Series 523, Washington, 1993, capítulo 6.
62. C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407.
63. M. Schwegler, M. Floor, H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 823.

64. Y. Matoba, H. Inoue, J. Akagi, T. Okabayashi, Y. Ishii, M. Ogawa, *Synth. Commun.*, **1984**, 14, 865.
65. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Yoshida, T. Ura, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 1868.
66. A.M. Khenkin, C.L. Hill, *Mendeleev Commun.*, **1993**, 140.
67. T. Yamase, E. Ishikawa, Y. Asai, S. Kanai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 237.
68. T. Yamase, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 307.
69. E. Ishikawa, T. Yamase, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 142, 61.
70. N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, M. Misono, *J. Catal.*, **1999**, 182, 285.
71. C.M. Tourné, G.F. Tourné, F. Zonnevillje, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 143.
72. R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5509.
73. R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5066.
74. R. Neumann, A.M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5753.
75. R. Neumann, D. Juwiler, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 8781.
76. R. Neumann, A.M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 169.
77. R. Neumann, A.M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 169.
78. R. Neumann, *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Volume 2, página 331.
79. H. Furukawa, T. Nakamura, H. Inagaki, E. Nishikawa, C. Imai, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1988**, 877.
80. N. Mizuno, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1993**, 1839.
81. O.A. Kholdeeva, V.A. Grigoriev, G.M. Maksimov, K.I. Zamaraev, *Topics in Catal.*, **1996**, 3, 313.
82. O.A. Kholdeeva, V.K. Grigoriev, G.M. Maksimov, K.I. Zamaraev, *Kinet. Catal.*, **1997**, 38, 507.
83. O.A. Kholdeeva, G.M. Maksimov, M.A. Fedotov, V.A. Grigoriev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1994**, 53, 331.

84. O.A. Kholdeeva, V.A. Grigoriev, G.M. Maksimov, M.A. Fedotov, A.V. Golovin, K.I. Zamaraev, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 123.
85. Y. Ishii, T. Yoshida, K. Yamawaki, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 5549.
86. S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5307.
87. C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3831.
88. C. Venturello, M. Ricci, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 1599.
89. C. Venturello, R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 1553.
90. C. Venturello, R. D'Aloisio, J.C.J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, **1985**, 32, 107.
91. C. Venturello, M. Gambaro, *Synthesis*, **1989**, 4, 295.
92. Y. Ishii, Y. Sakata, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 5545.
93. A.C. Dengel, W.P. Griffith, B. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2683.
94. W.P. Griffith, R.G.H. Moreea, H.I.S. Nogueira, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3493.
95. N.M. Gresley, W.P. Griffith, A.C. Laemmel, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 185.
96. L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 871.
97. D.C. Duncan, R.C. Chambers, E. Hecht, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 681.
98. F.P. Ballistreri, A. Bazzo, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 7074.
99. I.V. Kozhevnikov, G.P. Mulder, M.C. Steverink-de Zoete, M.G. Oostwal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 134, 223.
100. P.G. Urben, *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 5ª edição, 1995, volume 1.
101. C.L. Hill, D.C. Duncan, M.K. Harrup, *Comments Inorg. Chem.*, **1993**, 14, 367.
102. D.V. Banthorpe, *Natural Products, their Chemistry and Biological Significance*, Longman, Edimburgo, 1994, página 289.
103. J.A.S. Cavaleiro, G.M.S.F.C. Nascimento, M.G.P.M.S. Neves, M.T. Pinto, A.J.D. Silvestre, M.G.H. Vicente, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1893.

104. R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 41.
105. Rosália R.L. Martins, Mário M.Q. Simões, Maria G.P.M.S. Neves, Armando J.D. Silvestre, Ana M.V. Cavaleiro, José A.S. Cavaleiro, *3º Encontro da Divisão de Catálise da Sociedade Portuguesa de Química*, Lisboa, 1997, P78.
106. Isabel C.M.S. Santos, Rosália R.L. Martins, Maria M.M.S. Pereira, Mário M.Q. Simões, Maria G.P.M.S. Neves, Ana M.V. Cavaleiro, Artur Silva, José A.S. Cavaleiro, *4º Encontro da Divisão de Catálise da Sociedade Portuguesa de Química*, Aveiro, 1999, P20.
107. M.G.P.M.S. Neves, R.R.L. Martins, I.C.M.S. Santos, M.M.M.S. Pereira, M.M.Q. Simões, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, *7th International Symposium on Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*, York, Reino Unido, 1999, P49.
108. M. Manuela M.S. Pereira, Isabel C.M.S. Santos, Mário M.Q. Simões, Maria G.P.M.S. Neves, Ana M.V. Cavaleiro, José A.S. Cavaleiro, *3º Encontro Nacional de Química Orgânica da Sociedade Portuguesa de Química*, Covilhã, 1999, P26.
109. Rosália R.L. Martins, *Reacções de Oxigenação de Monoterpenos e Hidrocarbonetos Simples Catalisadas por Complexos de Manganésio (III) de Porfirinas*, Tese de Mestrado, Aveiro, 2000.
110. Rosália R.L.Martins, Maria G.P.M.S. Neves, Armando J.D. Silvestre, Mário M.Q. Simões, Artur M.S. Silva, Augusto C. Tomé, José A.S. Cavaleiro, Pietro Tagliatesta, Claudia Crestini, artigo em fase final de preparação.
111. W.R. Thiel, *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, volume 2, página 290.

3. Oxidação de alcanos

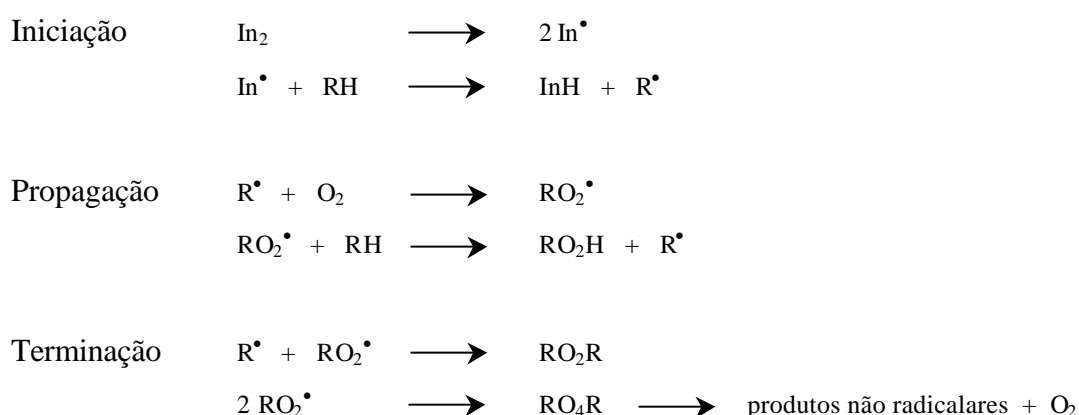
3.1. Introdução

Segundo Meunier, o maior impulso para o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores em reacções de oxigenação vem da necessidade de funcionalizar alcanos a produtos químicos contendo oxigénio e da capacidade dos catalisadores em hidroxilar selectivamente ligações C-H inactivas em compostos químicos estruturalmente complexos, de modo a poupar muitos passos na sua preparação, normalmente associada a grandes quantidades de efluentes.¹ Além disso e devido a problemas ambientais óbvios, os oxidantes estequiométricos clássicos, como o dicromato ou o permanganato, devem ser substituídos por processos catalíticos ambientalmente aceitáveis que usem oxidantes limpos, como o oxigénio, o peróxido de hidrogénio ou o ozono.^{1,2}

Do ponto de vista industrial, a activação da ligação C-H pode constituir uma via alternativa para o acesso directo, a partir de alcanos, a uma grande variedade de produtos e de intermediários, como álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Além disso, este tipo de transformações químicas pode ser usado na reutilização e consequente valorização dos resíduos de hidrocarbonetos dificilmente degradáveis e usados em toneladas bastante grandes pela indústria. A reciclagem de óleos pesados, de poliolefinas e de metano, por transformação em produtos oxigenados, biodegradáveis, ou mesmo a sua reutilização como matérias primas de base, seriam exemplos marcantes e de grande impacto económico e ambiental para o tipo de transformações atrás referido.³

Actualmente e por razões económicas, a escolha do oxidante a nível industrial está limitada ao oxigénio molecular. Todas as oxidações industriais de alcanos em fase líquida se baseiam em reacções de auto-oxidação.¹ Depois da iniciação da reacção pela espécie radical In^\bullet capaz de gerar um radical R^\bullet no alcano a oxidar por abstracção de um átomo de hidrogénio, o radical alquilo resultante reage com o oxigénio. Os produtos iniciais da auto-oxidação de alcanos são geralmente os correspondentes hidroperóxidos, formados pelo mecanismo de radicais livres exemplificado no esquema 3.1.⁴

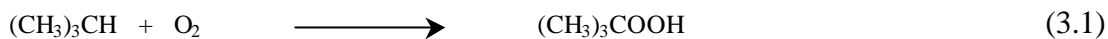
Esquema 3.1:



A oxidabilidade da ligação C-H decresce no sentido da ligação terciária > secundária > primária, consequência do aumento da energia de ligação no sentido da ligação terciária < secundária < primária. De facto e de um modo geral, os alcanos com uma ligação C-H terciária podem ser oxidados aos correspondentes hidroperóxidos com oxigénio a temperaturas entre 100 e 140°C. A auto-oxidação é levada a cabo sem catalisador, mas é necessário um iniciador de radicais, sendo muitas vezes adicionado o próprio hidroperóxido. Os hidroperóxidos de alquilo são difíceis de obter a partir da auto-oxidação de ligações C-H primárias e secundárias, devido às elevadas velocidades de terminação dos radicais peróxido primários e secundários. Regra geral, a selectividade para o hidroperóxido decresce com a conversão do alcano, consequência da competição de processos secundários, à medida que a concentração do alcano diminui. Devido às inúmeras condicionantes, as auto-oxidações são geralmente limitadas a conversões inferiores a 20%.

Um exemplo do exposto anteriormente é a auto-oxidação do isobutano a hidroperóxido de *t*-butilo (equação 3.1). A oxidação do isobutano em fase líquida a 125°C

produz 75% de hidroperóxido de *t*-butilo, desde que a conversão não exceda os 8%. Quando se eleva a conversão para 20%, a selectividade para o hidroperóxido de *t*-butilo cai para 64%.⁵



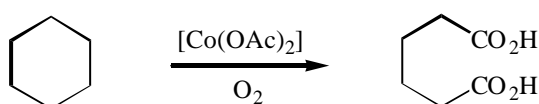
As ligações C-H são das ligações químicas mais fortes e menos reactivas, permanecendo inertes perante um número muito elevado de reagentes e de condições reaccionais. Todavia, o interesse prático das suas possíveis transformações tornou a chamada activação C-H num tema importante em química, em particular na última década.³ Em essência, a activação C-H é uma reacção, ou passo reaccional, que leva à cisão desta ligação. Entre os reagentes ou catalisadores necessários para a activação de ligações C-H, os derivados de metais de transição desempenham um papel importante. Estes derivados podem ser, por exemplo, de natureza organometálica ou bioquímica, como o citocromo P₄₅₀, entre outros. O primeiro sistema inorgânico capaz de hidroxilar alcanos ficou conhecido por reagente de Fenton e é constituído por um sal de Fe(II) e peróxido de hidrogénio. Admite-se que se formem radicais $\cdot\text{OH}$ (equação 3.2) que, hidroxilando os hidrocarbonetos, são os verdadeiros oxidantes do processo (equações 3.3 e 3.4).⁵⁻⁹



Devido à sua baixa reactividade, são necessárias temperaturas relativamente altas para auto-oxidar alcanos por processos homolíticos catalisados por metais. Resultante dessas condições extremas, verifica-se normalmente uma extensa degradação dos intermediários mais ou menos lábeis em fragmentos mais pequenos. Além disso, as pequenas diferenças de reactividade das várias ligações C-H pode levar ao ataque indiscriminado ao longo da cadeia do alcano. O aperfeiçoamento da selectividade na conversão de alcanos em condições relativamente suaves continua a ser um objectivo essencial para a indústria, nomeadamente a indústria petrolífera.

Os alcanos simples podem ser oxidados selectivamente pelo oxigénio molecular na presença de acetato de cobalto(II) em ácido acético.^{10,11} Por exemplo, a auto-oxidação de *n*-butano em presença de catalisadores metálicos em pequena quantidade requer temperaturas superiores a 170°C. Forma-se principalmente ácido acético, cerca de 40%, numa mistura complexa de produtos oxigenados. Pelo contrário, a oxidação de *n*-butano em ácido acético na presença de acetato de Co(II) em concentração elevada, decorre a temperaturas mais baixas, 100-125°C, originando ácido acético com 83% de selectividade e 80% de conversão.¹⁰ O ciclo-hexano também pode ser oxidado em ácido acético na presença de acetato de cobalto(II) a 80°C, originando acetato de ciclo-hexilo e 2-acetoxiciclo-hexanona como produtos principais.¹¹ Na presença de oxigénio, o ácido adípico passa a ser o produto principal, com 75% de selectividade e 80% de conversão do ciclo-hexano (esquema 3.2).¹²

Esquema 3.2:



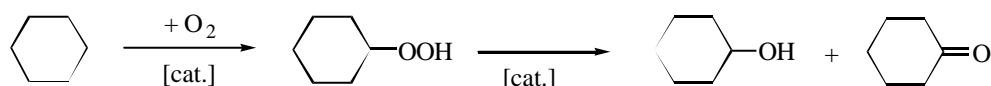
A oxidação comercial de ciclo-hexano deve ser o menos eficiente de todos os grandes processos industriais.^{13,14} Por outro lado, a oxidação de ciclo-hexano a ciclo-hexanol e ciclo-hexanona é extremamente importante para a indústria, uma vez que estes compostos são intermediários na produção de nylon 6 e de nylon 6,6.¹³ No processo da DSM (Dutch State Mine), o ciclo-hexano é oxidado numa operação a 155°C e a 8-10 bar na presença de ar e de um catalisador de cobalto. Nestas condições, é obtida uma mistura de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona (1-2:1) com 70% de selectividade para 10% de conversão, aproximadamente. Os restantes 30% consistem numa mistura de ácidos *n*-butírico, *n*-valérico, succínico, glutárico e adípico formados por cisão do anel da ciclo-hexanona e/ou dos radicais intermediários. A mistura de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona pode ser desidrogenada cataliticamente para produzir ciclo-hexanona pura. A adição de ácido bórico à reacção de oxidação de ciclo-hexano resulta no aumento da razão de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona para aproximadamente 10:1 e na selectividade total para cerca de 90%.¹⁵

Os álcoois e cetonas formados na oxidação de cicloalcanos podem ser oxidados a

ácidos carboxílicos por clivagem das ligações C-C. O ácido adípico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, é o ácido dicarboxílico mais importante do ponto de vista comercial. O segundo mais importante é o ácido dodecanodióico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. O ácido subérico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$, obtido a partir da oxidação de ciclooctano, tem sido pouco usado na produção de nylon 6,8. O ácido sebácico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$, por outro lado, apesar do seu interesse industrial na produção de nylon 6,10, é normalmente obtido a partir de produtos naturais, como o óleo de castor. Contudo, o custo elevado e a escassez em ácido sebácico levou a Du Pont a suspender a produção de nylon 6,10, em 1973, substituindo-o pelo nylon 6,12.¹⁶ Em 1993, a produção mundial de ácido adípico situava-se nas 10^6 toneladas por ano, pertencendo a maior fatia aos EUA e à empresa Du Pont.

A via comercialmente favorável à produção de ácido adípico é a clivagem oxidativa de ciclo-hexano. O ácido adípico é produzido num processo em duas etapas, com os intermediários ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. Existem duas vias possíveis de produção e a adição de ácido bórico resulta em superior selectividade. No primeiro passo da oxidação, o ciclo-hexano é oxidado à mistura ciclo-hexanol/ciclo-hexanona a 125°C e 8-15 bar. A reacção é conduzida na fase líquida na presença de oxigénio do ar e acetato de Mn ou Co como catalisador (esquema 3.3).¹⁶

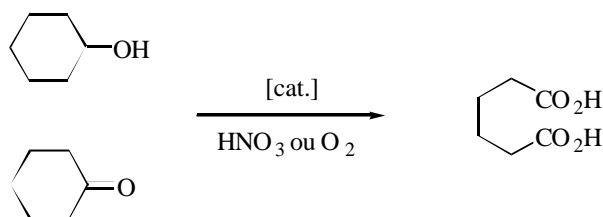
Esquema 3.3:



O hidroperóxido de ciclo-hexilo, produto primário desta reacção radicalar, reage posteriormente na presença de um catalisador dando origem ao álcool e à cetona. Nesta altura formam-se também pequenas quantidades de ácido adípico em conjunto com os ácidos glutárico e succínico por degradação oxidativa. De modo a aumentar a selectividade da mistura álcool/cetona para 80-85%, a conversão de ciclo-hexano é limitada aos 10-12%. Além do hidroperóxido de ciclo-hexilo, o hidroperóxido de alquilo maioritário na reacção catalítica, foram identificados muitos outros hidroperóxidos.¹⁷ O ciclo-hexano de partida é destilado e reciclado para oxidação posterior. A ciclo-hexanona e o ciclo-hexanol (1:1) são obtidos com 99,5% de pureza por destilação. Na presença de ácido bórico (método de

Bashkirov)¹⁸ a selectividade da reacção aumenta e, neste caso, atinge os 90% para uma relação aproximada álcool/cetona de 9:1. A conversão de ciclo-hexano mantém-se inalterável, a 12-13%. Os produtos da primeira oxidação são posteriormente oxidados sem haver separação da mistura álcool/cetona (esquema 3.4).

Esquema 3.4:

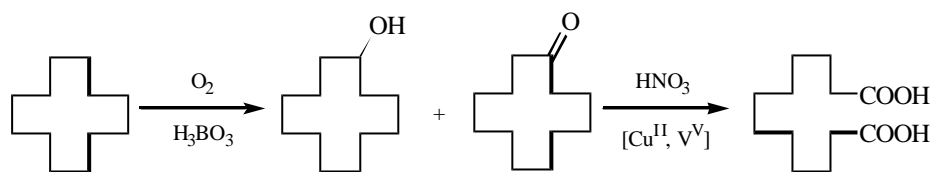


Podem usar-se dois processos para esta oxidação. No processo Du Pont, a mistura álcool/cetona é oxidada com HNO₃ a 60% a 50-80°C e à pressão atmosférica na presença dos catalisadores NH₄VO₃ e Cu(NO₃)₂. No decurso da reacção, o ciclo-hexanol é primeiro oxidado a ciclo-hexanona, que é então oxidada. A sequência reaccional é bastante complexa e, nestas condições, o rendimento em ácido adípico é superior a 90%.¹⁹

No segundo processo,^{15,16} preferem-se misturas reaccionais ricas em ciclo-hexanona. A oxidação na presença de ar é conduzida na fase líquida, normalmente em ácido acético, a 80-85°C e 6 bar na presença de acetato de cobre(II) ou manganésio(II). Para conversões entre 40 e 45%, a selectividade para o ácido adípico chega a 90%. A vantagem deste método reside principalmente na ausência de ácido nítrico.

O ácido dodecanodióico é produzido em dois passos (esquema 3.5) a partir do ciclododecano, de forma semelhante à descrita para a conversão de ciclo-hexano a ácido adípico, mas ainda mais complexa, pois o ciclododecano é um sólido e os produtos resultantes da sua oxidação apresentam pontos de ebulição muito elevados.¹⁹ Devido a estes problemas, a oxidação de ciclododecano é preferencialmente realizada na presença de ácido bórico e levada até à conversão de 30-35%, originando 80% de ciclododecanol (como éster borato), 10% de ciclododecanona e 10% de produtos secundários. A desidrogenação catalítica da mistura ciclododecanol/ciclododecanona a 220°C dá origem à ciclododecanona pura. Neste caso a oxidação num único passo ainda não foi bem sucedida, uma vez que o ciclododecano é muito menos reactivo do que o ciclo-hexano e a oxidação com concentrações elevadas de acetato de Co(II) em ácido acético não é selectiva.¹⁶

Esquema 3.5:



Descoberto em 1983, o sistema de Gif (constituído por oxigénio, ácido acético, piridina, zinco e um catalisador de ferro) tem sido desenvolvido por vários grupos, principalmente pelo grupo de Barton.²⁰⁻²⁶ O conhecido sistema de Gif e os sistemas aparentados desenvolvidos posteriormente na oxidação de hidrocarbonetos saturados às correspondentes cetonas mantiveram algumas das características essenciais, nomeadamente a invulgar oxidação selectiva de ligações C-H secundárias a cetonas sem que os álcoois sejam intermediários da reacção, para conversões entre 20 e 30%. Além disso, a presença de álcoois ou outros compostos facilmente oxidáveis não altera significativamente a oxidação de alcanos, as olefinas cíclicas não sofrem epoxidação, antes originam cetonas alílicas, a ordem de selectividade das ligações C-H decresce no sentido das ligações secundárias > terciárias \geq primárias e a reacção dá-se mesmo na presença de ratoeiras de radicais. Recentemente, foi provado o envolvimento do hidroperóxido de alquilo como intermediário nas reacções de oxidação de alcanos a cetonas pelo sistema de Gif.^{27,28} Apesar de várias tentativas para substituir a piridina por um solvente menos caro e menos tóxico, este parece continuar a ser o principal problema a contornar neste sistema até que possa ser usado industrialmente.²⁹

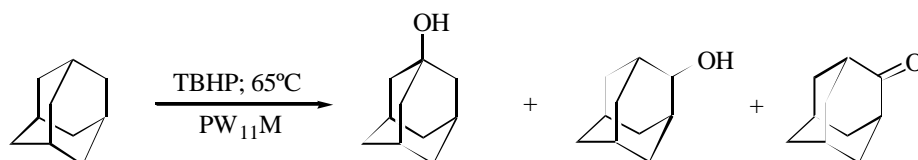
Um trabalho interessante publicado em 1996 por Schuchardt e Shul'pin³⁰ envolvia a oxidação de alcanos pelo peróxido de hidrogénio anidro (82,7%) em acetonitrilo, na presença de quantidades catalíticas de metiltioxorénio (MTO) à temperatura de refluxo. Segundo os autores, a oxidação quase não ocorreu quando usaram H_2O_2 aquoso a 30%. Neste trabalho é referida a formação maioritária de hidroperóxidos de alquilo na oxidação de ciclo-hexano e ciclooctano neste sistema, de maneira análoga ao que verificámos nos nossos estudos (ver secção 3.1.3). Na oxidação de ciclo-hexano, Schuchardt obteve 1,5% de hidroperóxido de ciclo-hexilo, 1,0% de ciclo-hexanol e 0,1% de ciclo-hexanona enquanto o ciclooctano deu origem a 4,4% de hidroperóxido de ciclooctilo, 1,0% de ciclooctanol e 0,8% de ciclooctanona.

3.2. Funcionalização de alcanos na presença de polioxotungstatos

Na sua excelente revisão publicada em 1995, Hill³¹ resume a oxidação de alcanos na presença de polioxometalatos monossustituídos por metais de transição a 10 referências (quatro das quais são patentes), pertencentes a quatro grupos de investigação diferentes. Os dadores de oxigénio mais representativos são PhIO (ou PFIB) e O₂, com uma referência cada para TBHP, NaClO e *m*-CPBA. Os polioxometalatos usados são maioritariamente do tipo Keggin, excepto o trabalho de Finke e Mansuy,³² em que estes também usaram polioxometalatos do tipo Wells-Dawson, de fórmula geral [X₂M₁₈O₆₂]ⁿ⁻.

De facto, têm sido desenvolvidos alguns estudos de activação oxidativa e funcionalização de alcanos por heteropolianiões substituídos por metais de transição nas duas últimas décadas, embora a selectividade destas reacções não pareça ser muito elevada. Hill publicou em 1987 os resultados obtidos no seu grupo na oxidação catalítica de adamantano (esquema 3.6) e de ciclo-hexano (esquema 3.7) pelo TBHP em benzeno, acetonitrilo ou 1,2-dicloroetano a 65°C, na presença de sais de tetra-hexilamónio da espécie [PW₁₁MO₃₉]⁵⁻ (M^{II} = Mn, Fe, Co, Cu). O adamantano deu origem a 1-adamantanol, 2-adamantanol e 2-adamantanona com rendimentos que chegaram aos 90% relativamente ao oxidante consumido.³³

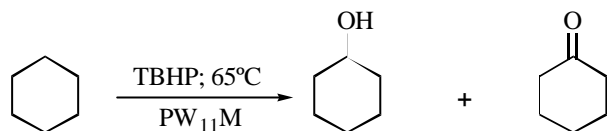
Esquema 3.6:



O ciclo-hexano, por sua vez, foi oxidado aos correspondentes ciclo-hexanol e ciclo-hexanona pelo mesmo sistema, não tendo sido detectada funcionalização na ausência de catalisador ou de oxidante. O valor de “turnover” mais elevado (125) foi obtido para PW₁₁Mn, em benzeno. Os possíveis produtos de degradação do heteropolianião lacunar substituído, como [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ e [WO₄]²⁻, bem como os sais de [PW₁₂O₄₀]³⁻, mostraram reactividade inferior, ou inexistente, para a oxidação de alcanos com TBHP.³³ A adição de vários equivalentes da ratoeira de radicais, BHT, não alterou o resultado das reacções, o que faz supor que a componente radicalar nestas reacções será, provavelmente, pequena ou

negligenciável. Foi ainda sugerido o envolvimento preferencial dos heteroátomos M, nos processos de oxidação-redução, relativamente ao tungsténio.³³

Esquema 3.7:



Num trabalho de 1991, Hill³⁴ refere a notável estabilidade dos polioxometalatos substituídos por metais de transição na presença de TBHP, afirmando mesmo que a diminuição de actividade dos catalisadores é mínima após 10000 ou mais “turnovers”. Nas reacções de oxidação de vários alcanos (ciclopentano, ciclo-hexano, ciclo-heptano, ciclooctano, adamantano) aos correspondentes álcoois e cetonas, catalisadas pelo heteropolianião $[PW_{11}CoO_{39}]^{5-}$ em presença de TBHP em benzeno, verificou-se uma inibição acentuada do processo oxidativo, devido à formação de álcool *t*-butilico (*t*-BuOH), principal produto derivado do hidroperóxido de *t*-butilo.³⁴

O sal de tetrabutylamónio do heteropolianião substituído $[SiW_{11}Ru^{III}O_{39}]^{5-}$ foi usado como catalisador na oxidação de alcanos em presença de PhIO, de $NaIO_4$, de $KHSO_5$ ou de TBHP. Também nestes sistemas, o adamantano deu origem a 1-adamantanol, 2-adamantanol e 2-adamantanona (esquema 3.6), enquanto o ciclo-hexano originou os respectivos álcool e cetona (esquema 3.7). A selectividade variou consoante o oxidante usado. As oxidações efectuadas na presença de TBHP demonstraram elevada reactividade, contrastante com a baixa selectividade evidenciada. Por seu lado, o hidrogenoperoxomonossulfato de potássio originou resultados consideravelmente diferentes dos obtidos com o hidroperóxido de *t*-butilo. O periodato de sódio revelou-se um oxidante muito selectivo e o iodosilbenzeno o menos activo.³⁵ Outros autores usaram o composto análogo $K_5[PW_{11}Ru^{II}O_{39}]$ na oxidação de vários alcanos a álcoois e cetonas pelo hipoclorito de sódio e pelo hidroperóxido de *t*-butilo à temperatura ambiente num sistema bifásico (diclorometano/água). A conversão de ciclo-hexano não ultrapassou os 21% ao fim de 168 horas no caso de $NaClO$ e os 15% ao fim de 20 minutos no caso de TBHP.³⁶

Um grupo coreano testou o heteropolianião $PW_{11}Co^{II}$ sob a forma de sal de TBA na oxidação catalítica de ciclo-hexano e ciclooctano pelo ácido *m*-cloroperoxibenzóico em

acetonitrilo à temperatura ambiente. Tanto o ciclo-hexano como o ciclooctano deram origem aos correspondentes álcoois e cetonas em quantidades semelhantes e com conversões baixas, 2,8 e 4,4%, respectivamente.³⁷

Em 1996, Misono³⁸ publicou um artigo interessante sobre a oxidação de alcanos, nomeadamente ciclo-hexano, pelo TBHP na presença de sais de tetraalquilamónio de heteropolianiões substituídos, designadamente $[\text{SiW}_{11}\text{MO}_{39}]^{(8-n)-}$ ($\text{M}^{n+} = \text{Ru}^{3+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) em benzeno a 60°C. Os catalisadores de Rh e Ru deram origem a maiores conversões de TBHP e valores de “turnover” superiores aos obtidos com Co ou Fe na oxidação de ciclo-hexano a ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. No entanto, os autores não apresentam os valores de conversão de substrato, apenas relacionam o rendimento de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona em função do oxidante consumido. Os autores verificaram que o BHT tinha um efeito acentuado na oxidação de ciclo-hexano com SiW_{11}Ru , resultado contrastante com o registado por Hill para PW_{11}Co .³³

Os heteropolianiões monossustituídos por Co^{II} , Fe^{III} e Cr^{III} foram usados por Kuznetsova³⁹ na hidroxilação catalítica de ciclo-hexano e adamantano pelo TBHP à temperatura ambiente. Os autores testaram H_2O_2 a 30% como agente oxidante, mas apenas registaram a decomposição vigorosa do peróxido de hidrogénio na presença dos catalisadores testados.

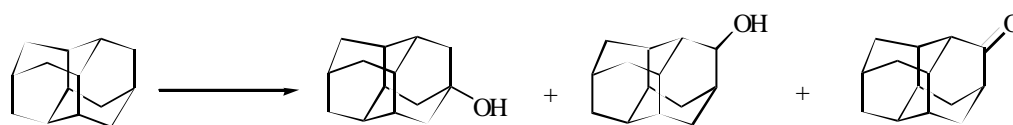
Mizuno não observou qualquer actividade catalítica dos sais de TBA dos heteropolianiões monossustituídos PW_{11}M ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$) na oxigenação de ciclo-hexano a 82°C durante 43 horas na presença de O_2 . Nas mesmas condições, o sal de TBA do heteropolianião de Keggin trissustituído $[\text{PW}_9\text{O}_{37}\{\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{OAc})_3\}]^{10-}$ deu origem a 0,12% de conversão (1,9 “turnover”) em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.⁴⁰ Quando o oxigénio foi substituído pelo peróxido de hidrogénio a 30%, o valor de “turnover” subiu para 87 ao fim de 119 horas a 50°C.^{41,42}

Misono e Mizuno^{43,44} publicaram recentemente um sistema baseado na utilização de peróxido de hidrogénio e polioxometalatos de tipo Keggin dissustituídos por ferro e aplicado à oxidação de ciclo-hexano (25% de conversão ao fim de 96 horas a 32°C em acetonitrilo) e outros alcanos com elevada eficiência (99%) de utilização de H_2O_2 . Quando comparado com outros catalisadores de Keggin em reacções realizadas a 83°C e mantendo as outras condições, $\text{SiW}_{10}\text{Fe}_2$ deu origem a 66% de conversão e 95% de eficiência de utilização de H_2O_2 , contra 7 e 41% para SiW_{11}Fe e 5 e 8% para SiW_9Fe_3 , respectivamente.

Ishii⁴⁵ referiu recentemente a utilização do polioxometalato misto $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ na oxidação de vários substratos orgânicos pelo O_2 na presença de um aldeído. Ao fim de 15 horas a 25°C , o ciclo-hexano foi convertido em ciclo-hexanol (30% de selectividade) e ciclo-hexanona (58% de selectividade) com apenas 7% de conversão.

Neumann^{46,47} descreveu recentemente a preparação e o uso em catálise de polioxometalatos dissubstituídos de tipo sanduíche, extremamente eficientes na epoxidação de olefinas pelo peróxido de hidrogénio, mas completamente inactivos na oxidação de ciclo-hexano com este oxidante. No entanto, quando usados na presença de oxigénio ou de TBHP, estes polioxometalatos de tipo sanduíche parecem ser bastante eficazes na hidroxilação de alcanos. O complexo $[\text{WZnRu}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$ mostrou ser um excelente catalisador de hidroxilação a 80°C , preferencialmente no carbono terciário, de adamantano a 1-adamantanol e de congressano a 1-congressanol (esquema 3.8) com formação residual de álcool e cetona no carbono secundário. No entanto, mostrou-se completamente inactivo na oxidação de alcanos só com ligações C-H secundárias, como o ciclo-hexano. Os complexos $[\text{WZnRu}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$ e $[\text{WZnM}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ ($\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ e Pt^{II}) permitiram a obtenção de produtos de oxidação de ciclo-hexano e adamantano com TBHP a 75°C durante 24 horas, mas as percentagens de conversão não ultrapassaram os 6,5% para o primeiro e 37% para o segundo alcano.⁴⁸ Contrariamente ao trabalho publicado por Hill³³ em 1987, os ensaios realizados em 1,2-dicloroetano deram origem a melhores resultados do que os ensaios realizados em benzeno.

Esquema 3.8:



No nosso estudo usámos apenas os heteropolianióes monolacunares de fósforo de tipo Keggin, que estudámos sistematicamente variando o metal M. Tanto quanto nos é possível saber nesta altura, a utilização de peróxido de hidrogénio não aparecia referida na literatura em reacções de oxidação de alcanos catalisadas por fosfotungstatos monossubstituídos por metais de transição até 1999, ano em que foi publicado o nosso trabalho relacionado com a oxidação de cicloalcanos pelo peróxido de hidrogénio na presença de vários fosfotungstatos.^{49,50}

3.3. Resultados e discussão

Uma vez que a oxidação de ciclo-hexano deve ser o menos eficiente de todos os processos industriais conhecido actualmente e sabendo que este processo é extremamente importante para a indústria, uma vez que os compostos provenientes da sua oxidação são intermediários na produção de nylon 6 e de nylon 6,6, foi decidido desde o início deste projecto que o alcano base para os possíveis estudos posteriores em catálise oxidativa de alcanos seria o ciclo-hexano. Estabelecidas as condições padrão, foi possível alargar o leque de reacções de oxidação catalisadas por heteropolitungstatos a outros alcanos.

Como os processos industriais actuais se baseiam em processos em que a conversão é obrigatoriamente muito baixa, de modo a que se obtenham selectividades aceitáveis relativamente ao álcool e cetona desejados, não foi difícil perceber logo a partir dos primeiros ensaios por nós efectuados que o sistema polioxotungstato - H_2O_2 , em refluxo em acetonitrilo, poderia dar origem a resultados muito interessantes. Dentro das condições desenvolvidas e que se apresentam neste capítulo, foi possível obter, a partir de ciclo-hexano, quer a mistura de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona quer, no caso de PW_{11} e PW_{11}Fe , uma mistura de três compostos. Neste último caso, além de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, verificámos que se formava sempre um composto maioritário de m/z 116. Pensando que se trataria de um ciclo-hexanodiol por comparação do seu espectro de massa com os disponíveis na literatura para os vários isómeros, foi-nos possível adquirir os isómeros *cis*-1,2 e *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol, 1,3-ciclo-hexanodiol (mistura de *cis* e *trans*) e 1,4-ciclo-hexanodiol (mistura de *cis* e *trans*) e comparar os seus tempos de retenção, para saber de qual se tratava. No entanto, o tempo de retenção do composto até então desconhecido e proveniente da oxidação de ciclo-hexano não coincidiu com nenhum dos dióis comprados. Daí o trabalho desenvolvido e apresentado na secção 3.2 deste capítulo, que nos permitiu identificar inequivocamente esse composto desconhecido como um hidroperóxido pelos espectros de massa obtidos em ionização química no modo negativo. A partir daí foi relativamente fácil alargar a metodologia a outros hidroperóxidos, trabalho que também foi incluído na mesma secção.

Assim, neste capítulo apresentamos os resultados obtidos em ensaios de oxidação catalítica de ciclo-hexano, ciclooctano, ciclododecano e adamantano pelo peróxido de hidrogénio aquoso a 30% na presença de heteropolitungstatos lacunares substituídos por metais de transição, $(\text{TBA})_4\text{H}_x\text{PW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$, em que $\text{M(II)} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ e $x = 1$ ou

$M(\text{III}) = \text{Fe}$ e $x = 0$, assim como do heteropolianião lacunar do tipo Keggin, $(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (PW_{11}M e PW_{11} , respectivamente).

Embora os heteropolianíons referidos sejam descritos como catalisadores, é possível que, em alguns casos, os compostos activos tenham sido diferentes dos compostos iniciais adicionados às misturas reaccionais. A discussão sobre a natureza dos verdadeiros catalisadores foi introduzida no capítulo 1 e, neste capítulo, bem como no seguinte, serão apresentados alguns estudos de estabilidade dos catalisadores, efectuados por nós. O eventual excesso de H_2O_2 usado nas reacções de oxidação foi calculado tendo em conta que são necessárias 2 moles de H_2O_2 para obter uma mole de ciclo-hexanona ou 2 moles de ciclo-hexanol.⁵¹

3.3.1. Oxidação de ciclo-hexano

Os resultados obtidos na oxidação de ciclo-hexano (**3.1**) em acetonitrilo na presença de PW_{11}M ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ ou Ni) estão resumidos na tabela 3.1. Com qualquer um dos quatro heteropolianíons como catalisador, só detectámos a formação de ciclo-hexanol (**3.2**) e ciclo-hexanona (**3.3**) (esquema 3.9) por cromatografia gasosa.

Para PW_{11}M , em que $M = \text{Cu}, \text{Co}$ ou Mn , as conversões de ciclo-hexano observadas situaram-se entre 5 e 11% (entradas 1-3). No caso de PW_{11}Ni , a conversão de ciclo-hexano subiu para 20% (entrada 4). Sem catalisador, a conversão não ultrapassou 1%. A razão ciclo-hexanol/ciclo-hexanona observada nestas reacções variou entre 1,7 para PW_{11}Cu e 0,25 para PW_{11}Ni .

Esquema 3.9:

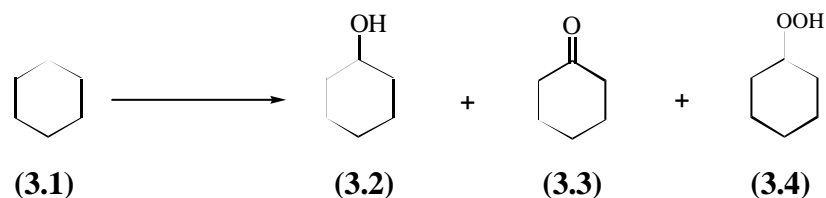


Tabela 3.1. Oxidação de ciclo-hexano (3.1) pelo H_2O_2 catalisada pelos heteropolitungstatos substituídos PW_{11}M , em que $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ e Ni

| | H_2O_2 (mmol) | Heteropolianião (mmol) | Conversão (%) ^b | Produtos (selectividade), % ^c | | |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| | | | | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ |
| 1 | 29,4 | PW_{11}Cu (0,040) | 11 | 64 | 36 | 1,8 |
| 2 | 39,2 | PW_{11}Co (0,038) | 5 | 60 | 40 | 1,5 |
| 3 | 39,2 | PW_{11}Mn (0,038) | 8 | 37 | 63 | 0,6 |
| 4 ^d | 39,2 | PW_{11}Ni (0,039) | 20 | 20 | 80 | 0,25 |

^a As reacções foram realizadas com agitação da mistura contendo o heteropolianião, o substrato (18,5 mmol) e o H_2O_2 a 30% em acetonitrilo (10 ml) sob refluxo durante 12 h, excepto quando assinalado.

^b Baseada nas áreas dos picos do cromatograma obtido por cromatografia gasosa.

^c Selectividade expressa relativamente ao total de produtos formados; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ = ciclo-hexanol; $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ = ciclo-hexanona.

^d Experiência executada com 9,3 mmol de substrato.

Os resultados obtidos com PW_{11} e PW_{11}Fe estão resumidos na tabela 3.2. Foram obtidos ciclo-hexanol (3.2), ciclo-hexanona (3.3) e hidroperóxido de ciclo-hexilo (3.4) (esquema 3.9).

Regra geral, a conversão de ciclo-hexano nos correspondentes produtos de oxidação mostrou-se muito mais eficiente do que no caso dos catalisadores apresentados na Tabela 3.1. Para $\text{M} = \text{Fe}$, a conversão de ciclo-hexano foi mais extensa e altamente selectiva para a formação do hidroperóxido (entrada 3). O heteropolianião lacunar (PW_{11}) também deu origem ao hidroperóxido de ciclo-hexilo (entrada 9) mas somente como produto minoritário, sendo a ciclo-hexanona o produto maioritário.

De modo a avaliar tanto o possível efeito da presença de oxigénio como da possível influência da luz sobre a reacção catalisada pelo PW_{11}Fe , foram realizadas experiências (a) sob atmosfera de azoto e (b) no escuro (entradas 4 e 5 da tabela 3.2, respectivamente). Quando a oxidação foi efectuada sob atmosfera de N_2 , obtivemos um resultado similar ao registado na presença de ar (comparar entradas 4 e 3). Daí que a possibilidade de auto-oxidação possa ser excluída. A reacção no escuro (entrada 5) deu origem a 71% de hidroperóxido de ciclo-hexilo após 9 horas de reacção. Em qualquer dos casos, após 10-12 horas de reacção a 80°C, foi registada uma rápida diminuição na selectividade. A reacção quase não ocorreu à temperatura ambiente (entrada 6) e a conversão de ciclo-hexano foi muito mais baixa quando a reacção foi levada a cabo a temperaturas inferiores a 80°C

(16% de conversão após 10 horas a 60°C, entrada 7).

Tabela 3.2. Oxidação de ciclo-hexano (**3.1**) pelo H_2O_2 catalisada por PW_{11}Fe e $\text{PW}_{11}\text{Fe}^a$

| | Heteropolianião (mmol) | Tempo (h) | Conversão % ^b | Produtos (selectividade), % ^c | | |
|----------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$ |
| 1^d | PW_{11}Fe (0,042) | 12 | 0 | --- | --- | --- |
| 2 | Sem adição de catalisador | 12 | 1 | Vest. | Vest. | Vest. |
| 3 | PW_{11}Fe (0,042) | 9 | 76 | 8 | 17 | 75 |
| 4^e | PW_{11}Fe (0,042) | 8 | 73 | 8 | 15 | 77 |
| 5^f | PW_{11}Fe (0,043) | 9 | 82 | 7 | 22 | 71 |
| 6^g | PW_{11}Fe (0,041) | 21 | 1 | Vest. | Vest. | Vest. |
| 7^h | PW_{11}Fe (0,043) | 10 | 16 | 6 | 13 | 81 |
| 8ⁱ | PW_{11}Fe (0,041) | 12 | 0 | --- | --- | --- |
| 9 | PW_{11} (0,039) | 12 | 35 | 23 | 60 | 17 |

^a As reacções foram realizadas com agitação da mistura contendo o heteropolianião, o substrato (18,5 mmol) e o H_2O_2 a 30% (39,2 mmol) em acetonitrilo (10 ml) sob refluxo, excepto quando assinalado.

^b Baseada nas áreas dos picos do cromatograma obtido por cromatografia gasosa.

^c Selectividade expressa relativamente ao total de produtos formados; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ = ciclo-hexanol; $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ = ciclo-hexanona; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$ = hidroperóxido de ciclo-hexilo.

^d Sem adição de H_2O_2 .

^e Experiência realizada sob atmosfera de N_2 .

^f Experiência realizada ao abrigo da luz.

^g Experiência realizada à temperatura ambiente sob atmosfera de N_2 , com 29,4 mmol de 30% H_2O_2 .

^h Experiência realizada a 60°C.

ⁱ Experiência realizada na presença de 18 mmol de BHT.

A oxidação de ciclo-hexano pelo H_2O_2 catalisada pelo PW_{11}Fe parece ser um processo radicalar, uma vez que a adição de BHT inibiu a formação de qualquer produto de oxidação de ciclo-hexano (entrada 8).

Na figura 3.1 representámos a evolução da reacção de oxidação de ciclo-hexano (**3.1**) pelo H_2O_2 ao longo do tempo, catalisada pelo complexo de ferro. O hidroperóxido de ciclo-hexilo (**3.4**) forma-se desde o início da reacção e o seu rendimento é sempre superior ao registado tanto para o ciclo-hexanol (**3.2**) como para a ciclo-hexanona (**3.3**). Quando a reacção foi deixada mais de 9 horas sob refluxo, observou-se uma conversão muito superior (96% após 10 horas). Esta reacção deu origem a misturas muito complexas e consequente perda de selectividade.

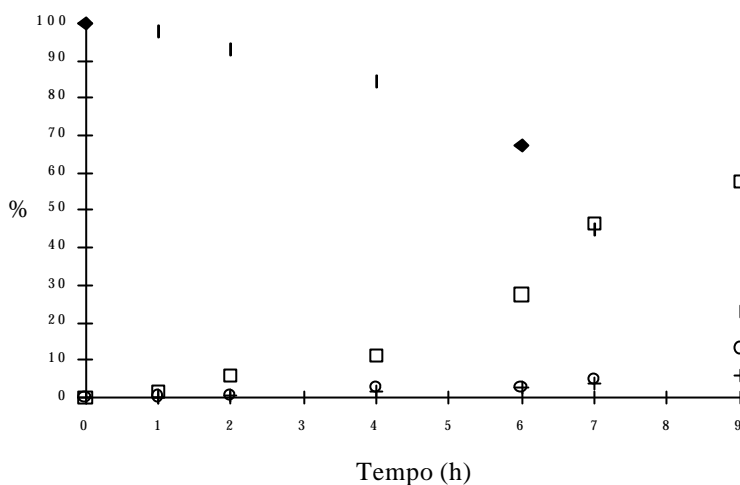


Figura 3.1. Evolução da reacção de oxidação de ciclo-hexano pelo H_2O_2 ao longo do tempo, na presença de PW_{11}Fe . (◆) Ciclo-hexano (3.1); (+) ciclo-hexanol (3.2); (○) ciclo-hexanona (3.3); (□) hidroperóxido de ciclo-hexilo (3.4). Reacção realizada a 80°C sob agitação durante 9 horas com 18,5 mmol de substrato, 0,042 mmol de catalisador, 29,4 mmol de H_2O_2 a 30% no início da reacção e adição de 9,8 mmol ao fim de 6 horas de reacção, em 10 ml de acetonitrilo.

A decomposição do H_2O_2 ao longo da reacção foi determinada por titulação de alíquotas dos meios reaccionais com sulfato de cério (figura 3.2). A decomposição do H_2O_2 foi rápida e completa na presença de PW_{11}Cu (<60 min) e PW_{11}Mn (<240 min). No caso de PW_{11}Co , a velocidade de decomposição de H_2O_2 foi moderada e 25% do peróxido de hidrogénio adicionado no início da reacção ainda estava presente após 6 horas. Tanto PW_{11}Ni como PW_{11}Fe se mostraram ainda mais moderados e, após 6 horas, restava cerca de 60-80% do peróxido de hidrogénio original. Tal como referido anteriormente, a decomposição do H_2O_2 foi praticamente nula na presença do heteropolianião PW_{11} não substituído.⁵² O teor total em peróxido, constituído pelo H_2O_2 não usado e pelo hidroperóxido de ciclo-hexilo formado, foi estimado por titulação com sulfato de cério no final das reacções. A partir dos rendimentos obtidos em hidroperóxido (assim como em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona) determinados por cromatografia gasosa, a quantidade de H_2O_2 usado na reacção pôde ser determinado. No caso dos heteropolitungstatos PW_{11}Fe e PW_{11} , os mais activos, a eficiência na utilização do H_2O_2 foi muito elevada e aproximou-se

dos 100%.

A decomposição do H_2O_2 na presença e na ausência de ciclo-hexano também foi determinada. A decomposição foi, regra geral, mais rápida na ausência de ciclo-hexano do que na sua presença. Excepto no caso de PW_{11}Cu , o ciclo-hexano parece suprimir ou minimizar a decomposição indesejável do H_2O_2 . O facto da decomposição do peróxido de hidrogénio ser mais rápida na ausência de substrato do que na sua presença também foi referido anteriormente sem ser, no entanto, adiantada qualquer possível explicação.⁵²

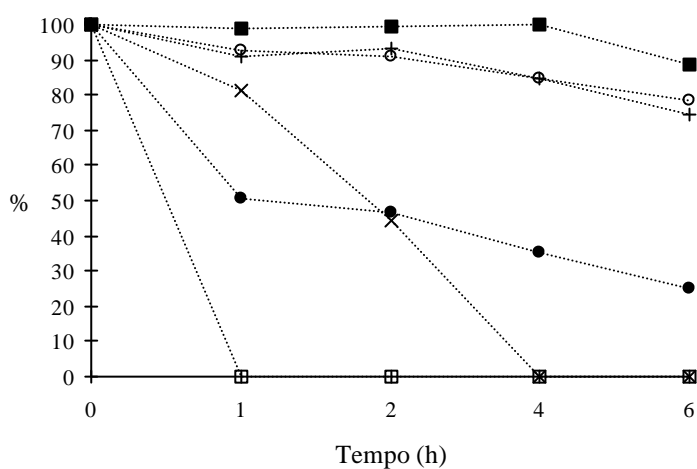
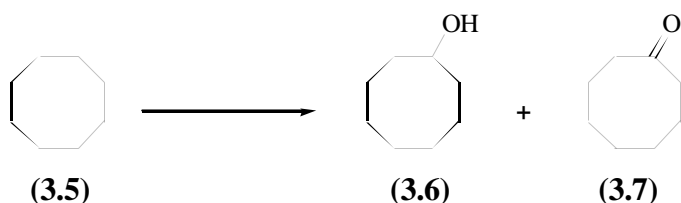


Figura 3.2. Representação gráfica da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$ determinada por titulação com sulfato de cério ao longo das primeiras 6 horas das reacções de oxidação de ciclo-hexano (3.1) na presença de: (■) PW_{11} (0,040 mmol); (+) PW_{11}Fe (0,039 mmol); (○) PW_{11}Ni (0,039 mmol); (●) PW_{11}Co (0,040 mmol); (x) PW_{11}Mn (0,039 mmol); (□) PW_{11}Cu (0,039 mmol); (ciclo-hexano, 18,5 mmol; H_2O_2 a 30 %, 29,4 mmol; acetonitrilo, 10ml; 80°C).

3.3.2. Oxidação de ciclooctano

Os resultados obtidos na oxidação de ciclooctano (3.5) pelo peróxido de hidrogénio em acetonitrilo na presença de PW_{11} e PW_{11}M ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, Co^{II} , Mn^{II} e Fe^{III}) estão resumidos na tabela 3.3. Nas reacções realizadas na presença de PW_{11}Mn , PW_{11}Cu e PW_{11}Co só foi detectada a formação de ciclooctanona (3.7), por cromatografia gasosa (esquema 3.10).

Esquema 3.10:

**Tabela 3.3.** Oxidação de ciclooctano (3.5) pelo H_2O_2 na presença de PW_{11} , PW_{11}Mn , PW_{11}Cu , PW_{11}Co ou PW_{11}Fe .^a

| | Heteropolianião | Conversão (%) ^b | Produtos (selectividade), % ^c | | |
|---|---------------------------|----------------------------|--|------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ | $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OH}$ | $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OOH}$ |
| 1 | PW_{11}Mn | < 1 | 100 | --- | --- |
| 2 | PW_{11}Cu | 2,5 | 100 | --- | --- |
| 3 | PW_{11}Co | 5 | 100 | --- | --- |
| 4 | PW_{11} | 9 | 44 | --- | 56 |
| 5 | PW_{11}Fe | 41 | 32 | Vest. | 68 |

^a As reacções de oxidação de ciclooctano (1 ml; 7,4 mmol) pelo H_2O_2 a 30% (1 ml; 9,8 mmol) na presença de 0,02 mmol de PW_{11} ou PW_{11}M foram realizadas em refluxo em acetonitrilo (5 ml) durante 12 horas.

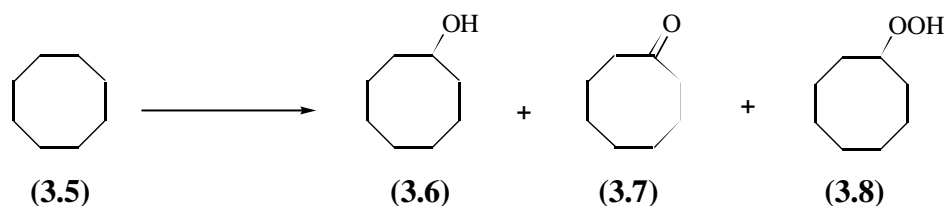
^b Baseada nas áreas dos picos do cromatograma obtido por cromatografia gasosa.

^c Selectividade relativamente ao total de produtos formados. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OH}$ = ciclooctanol (3.6); $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ = ciclooctanona (3.7); $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OOH}$ = hidroperóxido de ciclooctilo (3.8).

Na presença de PW_{11} e PW_{11}Fe formou-se maioritariamente o hidroperóxido de ciclooctilo (3.8) (esquema 3.11), de modo semelhante ao que acontecera para o ciclo-hexano (3.1). Ao fim de 12 horas em refluxo e em todas as reacções realizadas, o ciclooctanol (3.6) formado no início da reacção sofreu oxidação posterior a ciclooctanona (3.7). A conversão registada para o ciclooctano foi sempre inferior à observada na oxidação de ciclo-hexano, excepto no caso de PW_{11}Co , em que a conversão foi igual a 5% para os dois substratos.

Não registámos a formação de qualquer produto de oxidação de ciclooctano (3.5) nos ensaios realizados sem peróxido de hidrogénio, para qualquer dos heteropolianióes. Nos ensaios realizados com peróxido de hidrogénio mas sem adição de qualquer heteropolitungstato observámos 0,7% de conversão ao fim de 12 horas, com formação de 0,3% de ciclooctanona (3.7) e 0,4% de hidroperóxido de ciclooctilo (3.8).

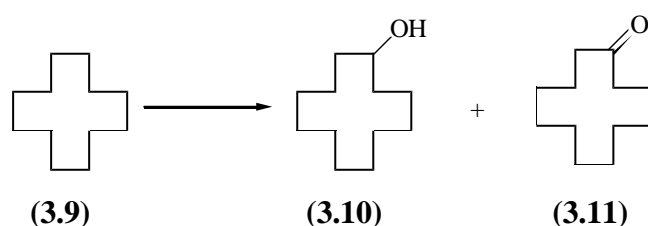
Esquema 3.11:



3.3.3. Oxidação de ciclododecano

Tendo por base os resultados anteriores e a importância da reacção do ponto de vista industrial, a oxidação de ciclododecano (3.9) catalisada por heteropolianiões monossustituídos por metais de transição era obviamente o passo seguinte na tentativa de desenvolver um método eficaz para a oxidação de alcanos em condições suaves e compatíveis com a preservação do meio ambiente. O heteropolianião PW_{11}Fe parecia ser o composto mais promissor, face aos resultados obtidos principalmente com o ciclo-hexano, daí a atenção especial que lhe dedicámos na esperança de, também neste caso, o hidroperóxido ser o produto maioritário. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3.4.

Esquema 3.12:



Quando tentámos oxidar o ciclododecano em condições semelhantes às usadas com o ciclo-hexano (entrada 1), tivemos problemas com a solubilidade de ciclododecano, em acetonitrilo, nesta concentração e o resultado obtido pode ser visto com alguma reserva, uma vez que a reacção, assim que arrefecia, apresentava imediatamente sinais de precipitação de substrato. Detectámos a formação de 69% de cetona e 31% de álcool ao fim de 23 horas de reacção para 40% de conversão (esquema 3.12). Tentámos realizar a mesma reacção em 1,2-dicloroetano, mas neste caso era o catalisador de ferro que se

mostrava bastante insolúvel. A reacção levada a cabo numa mistura de acetonitrilo (2,5 ml) e 1,2-dicloroetano (5 ml) não originou a formação de qualquer produto detectável por GC ao fim de 22 horas de reacção.

Tabela 3.4. Oxidação de ciclododecano (**3.9**) pelo H_2O_2 na presença de PW_{11} , PW_{11}Fe , PW_{11}Ni ou $\text{TBABW}_{11}\text{Mn}$.^a

| | Heteropolianião (mmol) | H_2O_2 (mmol) | Tempo (h) | Conversão (%) | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OH}$ |
|----------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------|------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1^b | PW_{11}Fe (0,013) | 19,6 | 23 | 40 | 69 | 31 |
| 2 | PW_{11}Fe (0,0025) | 3 | 24 | 21 | 48 | 39 |
| 3^c | PW_{11}Fe (0,0025) | 6 | 8 | 9 | 52 | 40 |
| 4 | PW_{11}Fe (0,005) | 3 | 24 | 34 | 60 | 34 |
| 5^c | PW_{11}Fe (0,005) | 6 | 7 | 49 | 44 | 39 |
| 6 | PW_{11}Fe (0,01) | 3 | 24 | 42 | 39 | 33 |
| 7 | PW_{11}Fe (0,01) | Sem H_2O_2 | 24 | 0 | -- | -- |
| 8 | PW_{11}Ni (0,005) | 3 | 24 | 4 | 29 | 22 |
| 9 | PW_{11} (0,005) | 3 | 24 | < 1% | Vest. | -- |
| 10 | $\text{TBABW}_{11}\text{Mn}$ (0,005) | 3 | 24 | 0 | -- | -- |

^a Reacções efectuadas com 1 mmol de ciclododecano em refluxo em 5 ml de acetonitrilo, excepto quando indicado.

^b Reacção efectuada com 6 mmol de ciclododecano em refluxo em 10 ml de acetonitrilo.

^c Ao fim de 24 horas de reacção, o cromatograma obtido apresentava muitos picos, embora $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ e $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OH}$ fossem maioritários.

Conseguimos soluções perfeitamente homogéneas em acetonitrilo ao diminuir a quantidade de substrato para 1 mmol e as reacções 2-10 da tabela 3.4 foram todas efectuadas nestas condições. Tal como no ensaio da entrada 1, a ciclododecanona (**3.11**) foi sempre o produto formado em maior quantidade. Nunca detectámos, por cromatografia gasosa, a formação de hidroperóxido de ciclododecilo nas reacções de oxidação de ciclododecano que realizámos. Quando a reacção foi feita na presença de um grande excesso de peróxido de hidrogénio, registaram-se muitos picos no cromatograma ao fim de 24 horas (entradas 3 e 5, alínea c). A utilização de $\text{TBABW}_{11}\text{Mn}$ não deu origem à formação de qualquer produto de oxidação (entrada 10), ao passo que PW_{11}Ni e PW_{11} deram origem a apenas 4% e 0,7% de conversão (entradas 8 e 9, respectivamente). Não se observou qualquer pico no cromatograma do ensaio em branco ao fim de 24 horas nas

condições habituais, mas sem peróxido de hidrogénio (entrada 7).

3.3.4. Oxidação de adamantano

Os resultados obtidos na oxidação de adamantano (**3.12**) pelo peróxido de hidrogénio na presença de heteropolitungstatos de tipo Keggin estão representados na figura 3.3. Neste caso, é de realçar que somente o $PW_{11}Fe$ deu origem a uma percentagem de conversão superior à obtida no ensaio em branco.

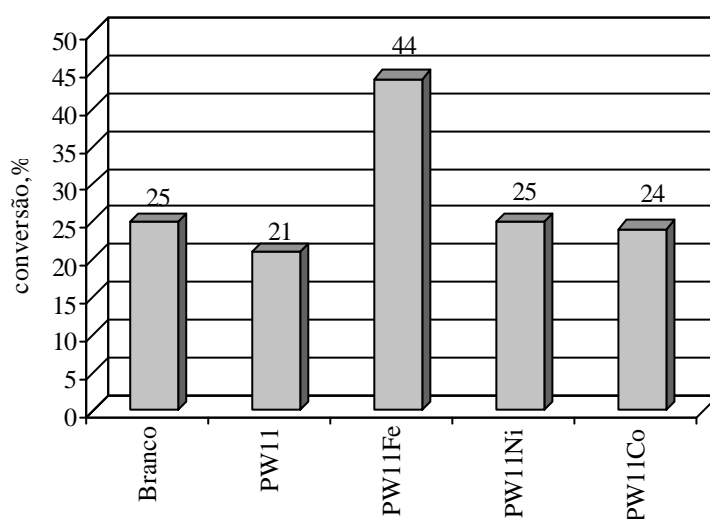
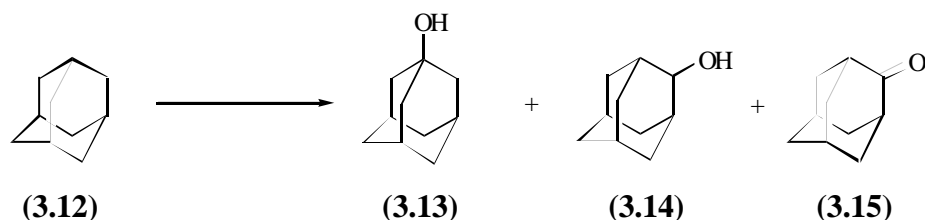


Figura 3.3. Representação dos valores de conversão obtidos na oxidação de adamantano (**3.12**) pelo H_2O_2 na presença de POM do tipo Keggin e no ensaio em branco.

Em todos os casos, ensaio em branco incluído, registámos a formação de 1-adamantanol (**3.13**), 2-adamantanol (**3.14**) e 2-adamantanona (**3.15**) (esquema 3.13).

Esquema 3.13:



Tal como se verifica no sistema de Gif, com compostos de ferro, também $PW_{11}Fe$ foi

o único heteropolitungstato a beneficiar o ataque à ligação C-H secundária, ao contrário de $PW_{11}Co$, que favoreceu a cisão de uma ligação C-H terciária. PW_{11} e $PW_{11}Ni$ não parecem ter uma acção acentuada, comparativamente ao ensaio em branco. Tal como aconteceu na oxidação de ciclododecano, não registámos a formação de qualquer hidroperóxido fruto da oxidação de adamantano nas condições estudadas.

Tabela 3.5. Oxidação de adamantano (3.12) pelo H_2O_2 na presença de PW_{11} , $PW_{11}Fe$, $PW_{11}Ni$ ou $PW_{11}Co$.*

| Heteropolianião | | Produtos (selectividade) % | | |
|-----------------|-------------|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | 1-adamantanol (3.13) | 2-adamantanol (3.14) | 2-adamantanona (3.15) |
| 1 | Sem HPA | 43 | 33 | 24 |
| 2 | PW_{11} | 54 | 9 | 37 |
| 3 | $PW_{11}Fe$ | 34 | 36 | 30 |
| 4 | $PW_{11}Ni$ | 50 | 18 | 32 |
| 5 | $PW_{11}Co$ | 74 | 15 | 11 |

* Reacções realizadas com 1 mmol de adamantano e 3 mmol de H_2O_2 a 30% na presença de 0,005 mmol de heteropolitungstato em refluxo em acetonitrilo (10 ml) durante 24 horas.

Como afirmámos anteriormente, a utilização de peróxido de hidrogénio não aparece referida na literatura em reacções de oxidação de alcanos catalisadas por fosfotungstatos monossustituídos por metais de transição (PSMT) até 1999, à excepção do nosso trabalho e, tanto quanto nos é dado saber neste momento, no ano 2000 ainda não foi publicado nenhum trabalho sobre este assunto. As percentagens de conversão de ciclo-hexano (3.1) obtidas com $PW_{11}Fe$ e, acima de tudo, a selectividade evidenciada, são sinais de um sistema promissor que deveremos, no futuro, tentar melhorar. Este catalisador parece ser, à partida, o que apresenta maiores potencialidades de vir a ser aplicado a um conjunto de alcanos cíclicos e lineares, de modo a obter os correspondentes álcoois e cetonas com bons rendimentos. Os resultados obtidos com ciclooctano (3.5), ciclododecano (3.9) e adamantano (3.12) dão um relevo especial ao $PW_{11}Fe$ mas, num futuro próximo, deveremos testar as potencialidades de outros polioxometalatos, nomeadamente os de tipo sanduíche substituídos por Fe(III).

3.4. Estabilidade dos catalisadores

Embora o estado actual dos conhecimentos aponte para uma elevada estabilidade térmica dos polioxometalatos em geral, ela varia consideravelmente com o tipo de estrutura, o tipo de metais de transição presentes na estrutura, a natureza dos contracatiões e o estado de hidratação do polioxometalato. Quase todos os POM sofrem decomposição térmica a temperaturas inferiores a 700°C, originando os correspondentes óxidos metálicos.^{53,54} Os polioxotungstatos decompõem-se em WO₃, os polioxomolibdatos em MoO₃ e os polioxovanadatos em V₂O₅. Mais pertinente do que a estabilidade térmica, quando se fala de química oxidativa em geral e, de peróxido de hidrogénio em particular, é, frequentemente, a estabilidade oxidativa. Devido à sua composição, os polioxometalatos são tidos como altamente resistentes à oxidação, já que o W ou o Mo se encontram no seu estado de oxidação mais elevado. No entanto, como se referiu na secção 1.7.1., o W^{VI} forma complexos estáveis com o H₂O₂ que contribuem para a degradação do anião de Keggin em solução aquosa.

A estabilidade e/ou decomposição dos heteropolitungstatos, em condições catalíticas, foi estudada após reacções de oxidação de dois substratos, o ciclo-hexano e o cumeno (ver capítulo 4). Para esse fim, isolaram-se sólidos a partir do meio reaccional, que se caracterizaram por meio de espectroscopia de IV e RMN de ³¹P.

Considerando as reacções de oxidação de ciclo-hexano, verifica-se que para PW₁₁Cu^{II} e PW₁₁Co^{II}, mesmo após 18 horas de reacção, os espectros de infravermelho dos sólidos obtidos na região característica das ligações tungsténio-oxigénio (700-1100 cm⁻¹) são praticamente coincidentes com os correspondentes dos compostos de partida (figura 3.4), o que sugere que estes heteropolianíons permanecem intactos. Além disso, não se observa qualquer sinal nos espectros de RMN de ³¹P das amostras dissolvidas em acetonitrilo, o que é de esperar dado o paramagnetismo dos metais M e que confirma os dados de infravermelho.

Para o catalisador PW₁₁Mn^{II}, no fim da reacção de oxidação de ciclo-hexano (12 horas), registam-se pequenas alterações no espectro de infravermelho, especialmente na região das vibrações P-O_a e W-O_c-W. Não detectámos qualquer sinal indicador de decomposição por RMN de ³¹P. Contudo, no espectro de UV-Vis em acetonitrilo, aparece uma banda com máximo a 486 nm e ombros a 525 e 560 nm, o que está de acordo com os dados da literatura para o espectro de visível de PW₁₁Mn^{III} em H₂O.⁵⁵ Daí que possamos

concluir que o manganésio(II) sofreu oxidação a manganésio(III), provavelmente devido à acção do peróxido de hidrogénio, mantendo-se intacta a unidade de Keggin substituída.

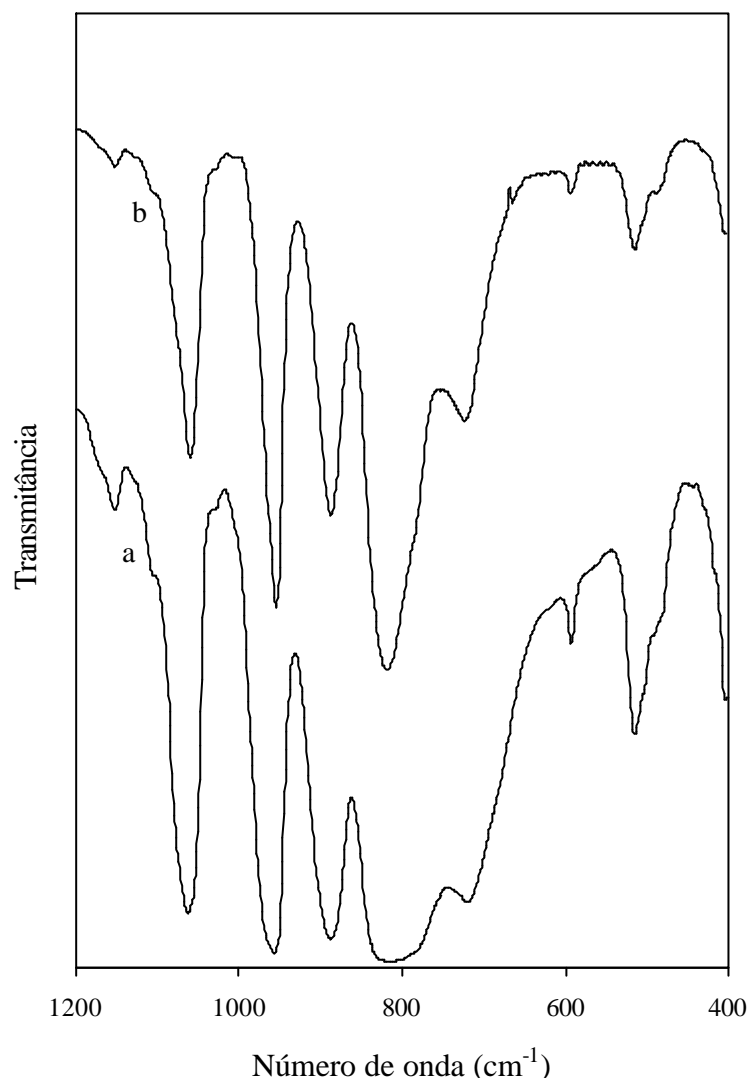


Figura 3.4. Espectros de IV (KBr) de PW₁₁Co (a) e do sólido obtido após 18 horas de reacção na oxidação de ciclo-hexano usando PW₁₁Co (b).

No caso do anião PW₁₁Fe^{III}, após 6 horas de reacção o espectro de infravermelho da amostra isolada mostra as mesmas bandas (nas mesmas posições) do composto inicial (figura 3.5), o que indica que não há degradação extensa do anião. Por espectroscopia de RMN de ³¹P de uma solução muito concentrada em acetonitrilo, observámos dois sinais, um a -13,9 ppm, correspondente à presença do anião [PW₁₂O₄₀]³⁻ (ou PW₁₂)⁵⁶ e outro, mais intenso, a +4,5 ppm. Na nossa opinião, este último pode ser atribuído ao sinal de fósforo

do anião de Venturello^{57,58} $[\text{PW}_4\text{O}_{24}]^{3-}$. Não é possível ter uma ideia precisa da extensão da degradação, dado que o sinal do anião paramagnético PW_{11}Fe não é observável no espectro de RMN de ^{31}P . Para o tempo correspondente ao final da reacção (9 horas), verificaram-se resultados idênticos por RMN de ^{31}P , apesar das alterações no espectro de infravermelho serem mais pronunciadas. Isto poderá significar que o heteropolianião inicial de ferro se decompõe ao longo do tempo nas condições experimentais usadas.

Para PW_{11} e $\text{PW}_{11}\text{Ni}^{\text{II}}$, ao fim de 6 horas de reacção, observámos pelo espectro de infravermelho do resíduo sólido a presença de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$,⁵⁹ com bandas intensas a 1080, 975-978, 896 e 818 cm^{-1} . Contudo, foram detectados por RMN de ^{31}P os mesmos sinais identificados na decomposição de PW_{11}Fe , mas sendo o sinal a +4,5 ppm menos intenso do que o correspondente ao anião PW_{12} . Estes resultados sugerem que PW_{11} e PW_{11}Ni se decompõem em PW_{12} (anião predominante) e no anião de Venturello (como produto de decomposição minoritário). Uma vez que observámos a formação de PW_{12} , não será estranha a formação do anião de Venturello, se tivermos em conta que este anião pode ser obtido por adição de um excesso de peróxido de hidrogénio a uma solução de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.⁵⁸ No entanto, deve-se salientar que o método usado para recuperação dos catalisadores poderá facilitar a degradação do polianião, já que durante o processo há peróxido de hidrogénio em água, conhecido como meio instável para o PW_{12} . Além disso, podemos ainda evidenciar o facto de ser nos casos em que o H_2O_2 se decompõe mais rapidamente no meio reaccional (figura 3.2) que parece não haver decomposição dos heteropolitungstatos testados.

No conjunto, os estudos realizados sugerem a seguinte ordem de estabilidade dos catalisadores na oxidação de ciclo-hexano, dentro das condições experimentais usadas: PW_{11}Co , PW_{11}Cu , PW_{11}Mn , PW_{11}Fe , PW_{11}Ni e PW_{11} , sendo os três primeiros aparentemente estáveis.

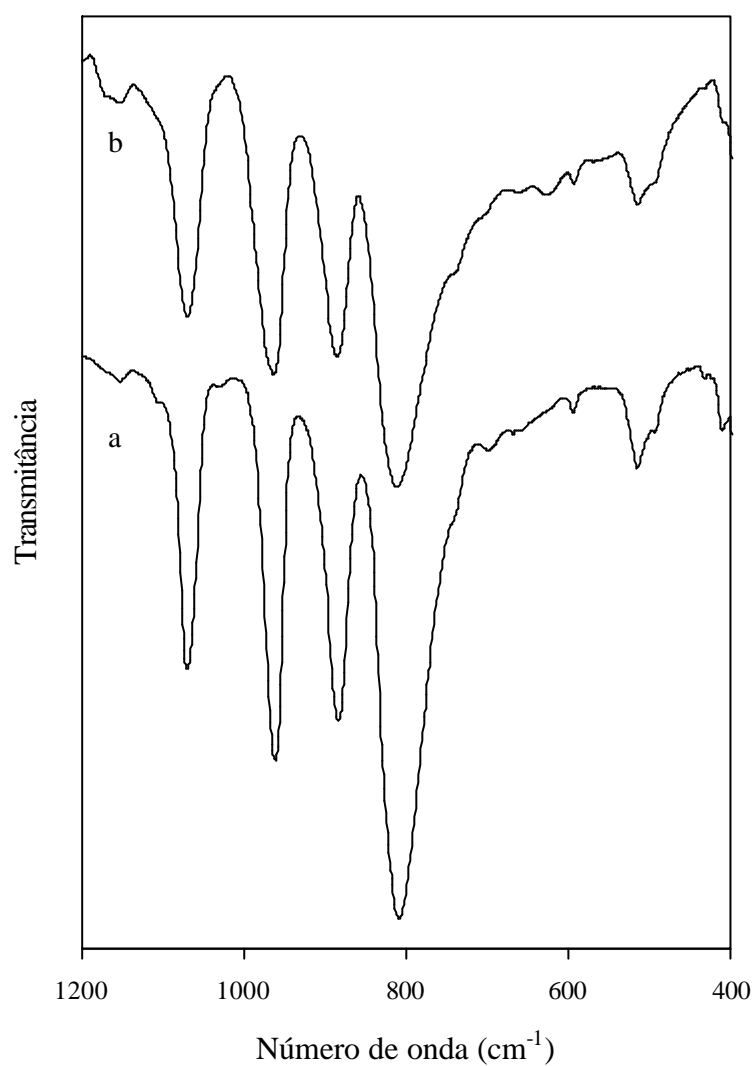


Figura 3.5. Espectros de IV (KBr) de PW_{11}Fe (a) e do sólido obtido após 6 horas de reacção na oxidação de ciclo-hexano usando PW_{11}Fe (b).

3.5. Ionização química, no modo negativo, de hidroperóxidos e fragmentação induzida por colisões de hidroperóxidos desprotonados

Uma classe importante de peróxidos orgânicos são os hidroperóxidos, de fórmula geral R-O-O-H. Apesar de estes compostos terem a reputação de serem instáveis tanto ao choque, como ao aquecimento, muitos são estáveis, inclusive a processos de destilação ou sublimação.⁶⁰

A identificação estrutural e a quantificação de hidroperóxidos é, normalmente, determinada por métodos físicos (cromatografia gasosa, adsorção e partição líquido-líquido, cromatografia de papel e de camada fina, polarografia), por métodos químicos de redução, por métodos colorimétricos e fotométricos.^{60,61}

Embora os hidroperóxidos alquílicos já tenham sido estudados por espectrometria de massa,⁶²⁻⁶⁶ não existiam estudos publicados sobre o comportamento em fase gasosa de iões negativos de hidroperóxidos, produzidos por ionização química.

Daí o interesse em, mesmo tendo em consideração que podem ocorrer excepções, desenvolver um método de detecção do ião O_2H^- no modo negativo de CA-MIKES de moléculas desprotonadas, produzidas por ionização química com metano como gás reagente, que poderá ser usado como um método de identificação de hidroperóxidos.

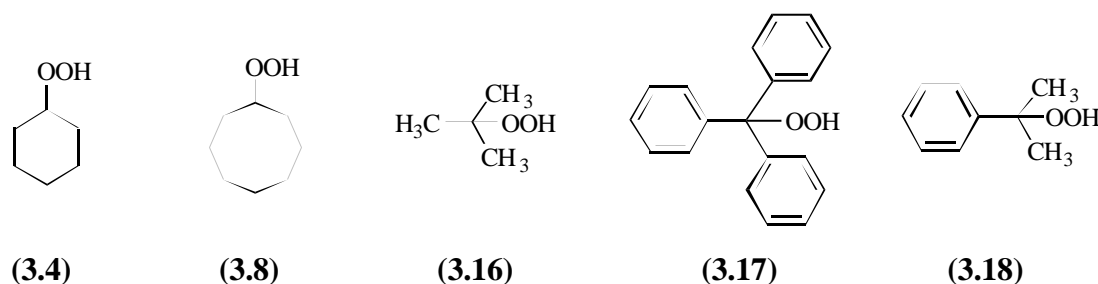


Figura 3.4. Estruturas dos hidroperóxidos utilizados neste estudo: hidroperóxido de ciclo-hexilo (3.4); hidroperóxido de ciclooctilo (3.8); hidroperóxido de *t*-butilo (3.16); hidroperóxido de trifenilmetilo (3.17); hidroperóxido de cumilo (3.18).

Tal como foi descrito anteriormente, os compostos (3.4) e (3.8) foram preparados com rendimentos apreciáveis por oxidação catalítica dos alcanos correspondentes na presença do heteropolitungstato do tipo Keggin (TBA)₄PW₁₁Fe(H₂O)O₃₉.2H₂O e peróxido

de hidrogénio a 30%.^{49,50} Os restante hidroperóxidos **(3.16)**, **(3.17)** e **(3.18)** (figura 3.4) foram adquiridos e utilizados sem qualquer purificação adicional.

3.5.1. Espectros de massa de varrimento do campo magnético

Os espectros de massa de hidroperóxidos obtidos com ionização química no modo negativo e utilizando como gás reagente o metano, apresentados resumidamente na tabela 3.6, mostram que o pico base para todos os compostos estudados, com exceção do hidroperóxido de *t*-butilo **(3.16)**, corresponde ao ião $[(M-H)-O]^-$.

Tabela 3.6. Resumo dos espectros de massa de ionização química, adquiridos no modo negativo, dos diversos hidroperóxidos estudados.

| Ião | Abundância relativa (% do pico base) | | | | |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--|
| | $C_6H_{11}O_2H$ (3.4) | $C_8H_{15}O_2H$ (3.8) | $(CH_3)_3CO_2H$ (3.16) | $(C_6H_5)_3CO_2H$ (3.17) | $C_6H_5(CH_3)_2CO_2H$ (3.18) |
| $[M-H]^-$ | 34 | 30 | 100 | 83 | 55 |
| $[(M-H)-16]^-$ | 100 | 100 | 42 | 100 | 100 |
| $[(M-H)-18]^-$ | 45 | 54 | 12 | 1 | 7 |
| $[(M-H)-32]^-$ | - | - | 48 | 2 | 52 |
| $[(M-H)-C_6H_5OH]^-$ | - | - | - | 13 | - |
| O_2H^- | 2 | 5 | 2 | - | - |

No caso do composto **(3.16)**, o ião mais abundante corresponde ao ião molecular desprotonado $[M-H]^-$. São observados, no caso do hidroperóxido de *t*-butilo **(3.16)** e hidroperóxido de cumilo **(3.18)**, perdas relativamente abundantes de 32 Da, que podem ser atribuídas à perda de oxigénio molecular ou a perda consecutiva de dois átomos de oxigénio. No caso dos hidroperóxidos de cicloalquilo, são observadas perdas de 18 Da, que podem ser atribuídas à perda consecutiva de 2H e O. Estas perdas são as segundas perdas mais abundantes nos espectros de massa (figura 3.5).

O ião O_2H^- encontra-se presente nos espectros de massa de todos os compostos que não possuem o grupo fenilo, apresentando uma abundância relativa que varia de 2 a 5%. A marcação do grupo OOH com deutério confirmou que a desprotonação ocorre apenas neste grupo.

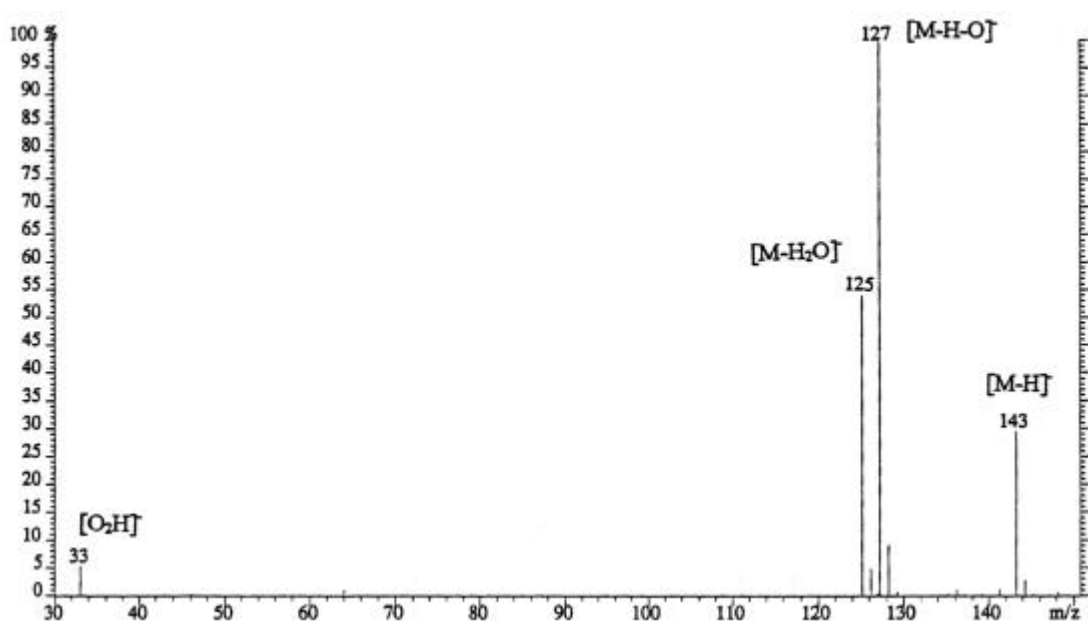


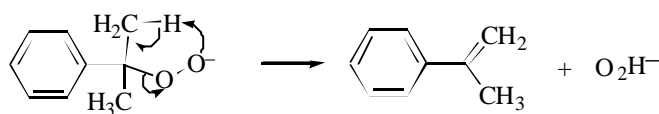
Figura 3.5. Espectro de massa obtido no modo negativo, com ionização química com metano do hidroperóxido de ciclooctilo (**3.8**).

3.5.2. Espectros CA-MIKES dos iões [M-H]⁻

Os iões fragmento resultantes de dissociações induzidas por colisões dos iões [M-H]⁻ dos hidroperóxidos estudados, cujas abundâncias relativas são superiores a 1%, são apresentados na tabela 3.7. A primeira conclusão que esta tabela permite tirar é que todos os hidroperóxidos, com a exceção do hidroperóxido de trifenilmetilo (**3.17**), apresentam a formação do ião O₂H⁻. O mecanismo proposto para a formação do ião O₂H⁻, utilizando, a título de exemplo, o hidroperóxido de cumilo (**3.18**), é apresentado no esquema 3.14.

Um mecanismo alternativo poderia corresponder à formação de um complexo ião-molécula entre o oxigénio molecular e o anião do hidrocarboneto correspondente ao hidroperóxido, seguido por uma transferência de hidreto para o oxigénio. Ambos os mecanismos descritos justificam plenamente a ausência do ião de m/z 33 no espectro de CA-MIKES do hidroperóxido de trifenilmetilo (**3.17**), apesar de ser mais provável o mecanismo em que a carga negativa se encontra localizada no oxigénio electronegativo.

Esquema 3.14:

**Tabela 3.7.** Resumo dos espectros de massa CA-MIKES dos iões $[M-H]^-$ dos diversos hidroperóxidos estudados.

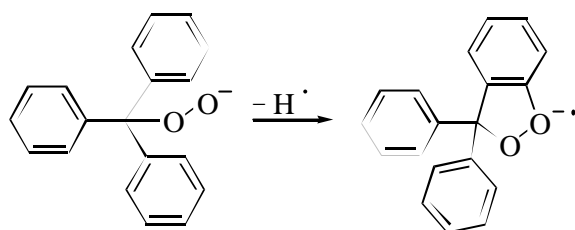
| | $C_6H_{11}O_2H$ | $C_8H_{15}O_2H$ | $(CH_3)_3CO_2H$ | $(C_6H_5)_3CO_2H$ | $C_6H_5(CH_3)_2CO_2H$ |
|----------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|------------------------|
| | (3.4) | (3.8) | (3.16) | (3.17) | (3.18) |
| Ião | O_2H^- | $[(M-H)-H_2O]^-$ | O_2H^- | $[(M-H)-H]^-$ | $[(M-H)-H]^-$ |
| m/z (I%) | 33 (45) | 125 (50) | 33 (52) | 274 (68) | 150 (27) |
| Ião | $[(M-H)-H_2]^-$ | $[(M-H)-H_2]^-$ | $[(M-H)-H]^-$ | $[(M-H)-H_2]^-$ | $[(M-H)-H_2O-CH_2O]^-$ |
| m/z (I%) | 113 (28) | 141 (24) | 88 (35) | 273 (10) | 103 (24) |
| Ião | $[(M-H)-H]^-$ | $[(M-H)-2H_2]^-$ | $[(M-H)-O]^-$ | $[(M-H)-H_2-H]^-$ | $[(M-H)-H_2O]^-$ |
| m/z (I%) | 114 (16) | 139 (18) | 73 (7) | 272 (7) | 133 (14) |
| Ião | $[(M-H)-O]^-$ | - | O_2^- | $[(M-H)-C_6H_8]^-$ | $C_6H_5O^-$ |
| m/z (I%) | 99 (6) | 113 (4) | 32 (4) | 197 (5) | 93 (10) |
| Ião | $[(M-H)-H_2O]^-$ | O_2H^- | $[(M-H)-2O]^-$ | - | O_2H^- |
| m/z (I%) | 97 (3) | 33 (2) | 57 (2) | 270 (5) | 33 (9) |
| Ião | | | | | $[(M-H)-H_2]^-$ |
| m/z (I%) | | | | | 149 (7) |
| Ião | | | | | $[(M-H)-O]^-$ |
| m/z (I%) | | | | | 135 (5) |

*A abundância relativa dos iões é expressa relativamente à soma das abundâncias de todos os iões fragmento nos espectros de massa (I%). Nesta tabela, são apresentados apenas os iões cujas abundâncias relativas são superiores a 1%.

Uma observação comum aos hidroperóxidos que possuem o anel fenilo (3.17) e (3.18) é que a perda de um radical de hidrogénio pelo ião $[M-H]^-$, produz o ião fragmento mais intenso em ambos os espectros. Este facto poderá ser compreendido considerando que o ião resultante da perda do hidrogénio radical pelo anel fenilo, poderá ser estabilizado através de um rearranjo, com formação de um anião com estrutura ressonante (esquema 3.15).

A formação do ião $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (m/z 93) a partir dos hidroperóxidos de trifenilmetilo (**3.17**) e de cumilo (**3.18**) (com uma abundância relativa menor que 1% no primeiro caso), poderá ser explicada considerando a possibilidade de clivagem da ligação O-O, com a migração de um dos átomos de oxigénio para o anel aromático seguida de eliminação de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$.

Esquema 3.15:



O pico correspondente à perda de 18 Da no espectro de CA-MIKES do ião $[\text{M}-\text{H}]^-$ do hidroperóxido de ciclo-hexilo (**3.4**) é explicado assumindo a possibilidade da perda consecutiva de oxigénio e hidrogénio molecular, uma vez que o espectro de CA-MIKES do ião $[(\text{M}-\text{H})-\text{O}]^-$ (m/z 99) mostra um pico a m/z 97. Contudo, o espectro de iões precursores (varrimento B^2/E) do ião $[(\text{M}-\text{H})-18]^-$ (m/z 133) do hidroperóxido de cumilo (**3.18**) possui apenas um pico a m/z 151 (figura 3.6).

O mecanismo proposto para a perda de água, através da formação de um complexo ião-neutro intermediário (o anião hidroxilo OH^- com a molécula neutra), é mostrado para o exemplo do hidroperóxido de cumilo (**3.18**) no esquema 3.16. A perda de CH_2O a partir do ião fragmento resultante justifica a formação do segundo ião mais abundante (m/z 103) do espectro deste composto (esquema 3.16 e figura 3.7).^{67,68}

No caso do hidroperóxido de *t*-butilo (**3.16**), a perda de 32 Da deve-se à perda consecutiva de dois átomos de oxigénio, uma vez que o espectro de CA-MIKES do ião $[(\text{M}-\text{H})-\text{O}]^-$ mostra um pico devido à perda de 16 Da.

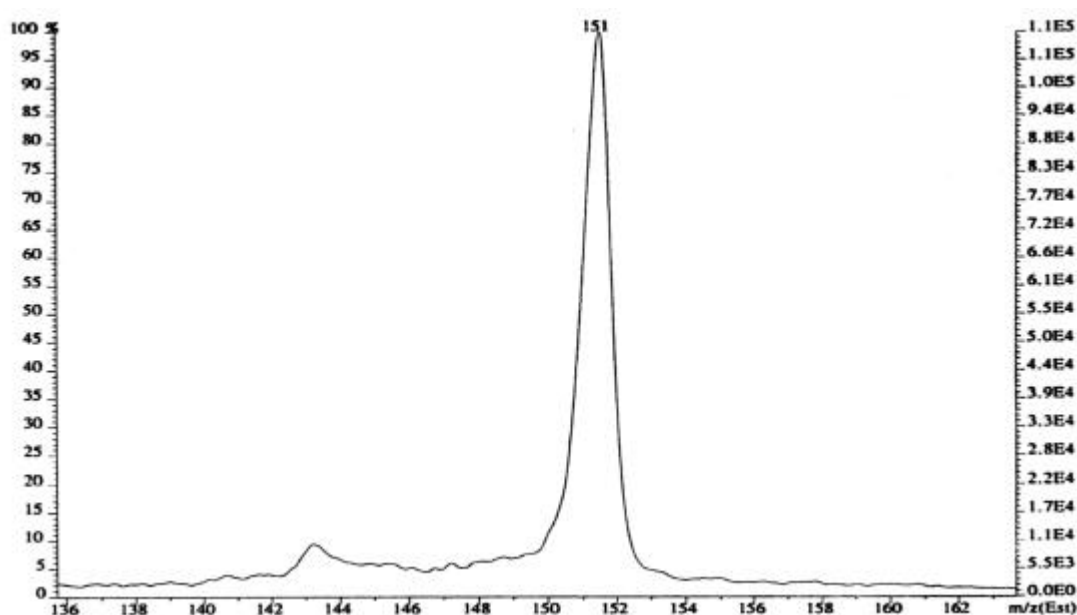


Figura 3.6. Espectro de iões precursores (varrimento B^2/E) do ião $[(M-H)-18]^-$ (m/z 133) do hidroperóxido de cumilo (**3.18**).

Em conclusão, os espectros de massa de hidroperóxidos obtidos com ionização química no modo negativo utilizando como gás reagente o metano, mostram que o pico base para todos os compostos estudados, com excepção do hidroperóxido de *t*-butilo (**3.16**), corresponde ao ião $[(M-H)-O]^-$, e que o ião O_2H^- está presente em todos os espectros de hidroperóxidos que não possuem o grupo fenilo. A análise dos espectros de CA-MIKES permite recolher informações sobre o comportamento da fragmentação dos hidroperóxidos desprotonados, $[M-H]^-$. Apesar de as abundâncias relativas dos iões fragmento principais variarem de composto para composto, a formação do ião O_2H^- para todos os compostos, com a excepção do hidroperóxido de trifenilmetilo (**3.17**), poderá ser considerada diagnóstico deste grupo de moléculas orgânicas. Uma explicação mecanística para esta excepção poderá residir no facto de a abstracção de um ião hidreto do anel aromático não se traduzir na eliminação de uma molécula neutra estável. Desta forma, tendo sempre em consideração que outras excepções similares podem ocorrer, sugere-se que a presença do ião O_2H^- no espectro de massa, no modo negativo de CA-MIKES de moléculas desprotonadas, produzidas por ionização química com metano como gás reagente, poderá ser usado como uma fragmentação diagnóstico de hidroperóxidos.^{49,50}

Esquema 3.16:

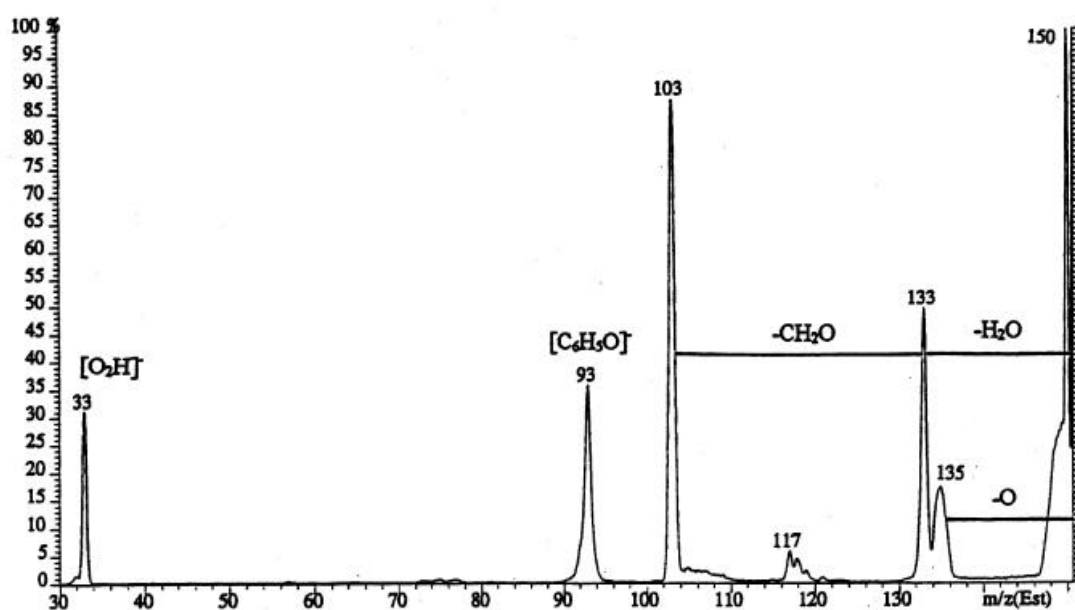
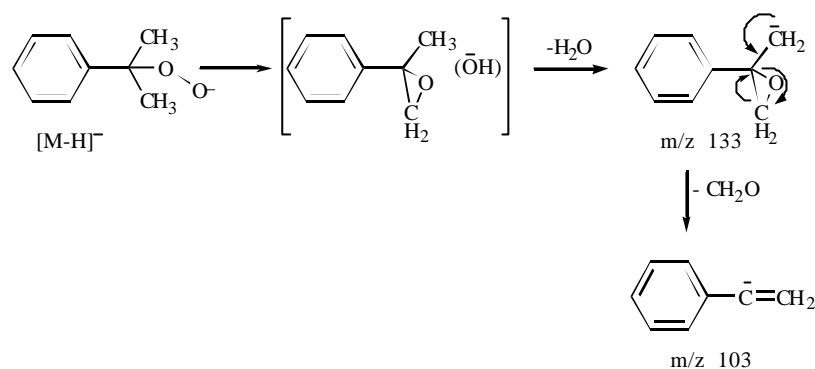


Figura 3.7. Espectro de CA-MIKES do ião $[M-H]^-$ do hidropéroxido de cumilo (3.18) produzido por CI (metano) no modo negativo.

3.6. Referências

1. Bernard Meunier, *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm, (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, volume 2, página 173.
2. R. Neumann, A.M. Khenkin, *Chem. Commun.*, **1998**, 1967.
3. C.C. Romão, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **1994**, 53, 19.
4. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 2.
5. C. Walling, G.M. El-Taliawi, R.A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 133.
6. C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 125.
7. C. Walling, S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4275.
8. C. Walling, G.M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 844.
9. C. Walling, G.M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 848.
10. A. Onopchenko, J.G.D. Schulz, *J. Org. Chem.*, **1978**, 38, 909.
11. A. Onopchenko, J.G.D. Schulz, *J. Org. Chem.*, **1978**, 38, 3729.
12. J.G.D. Schulz, A. Onopchenko, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3716.
13. K.U. Ingold, *Aldrichim. Acta*, **1989**, 22, 69.
14. U. Schuchardt, W.A. Carvalho, E.V. Spinacé, *Synlett*, **1993**, 10, 713.
15. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 11.
16. K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3ª edição, VCH, Weinheim, 1997, página 237.
17. C.A. Tolman, J.D. Druliner, M.J. Nappa, N. Herron, *Activation and Functionalization of Alkanes*, C.L. Hill (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, capítulo 10.
18. K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3ª edição, VCH, Weinheim, 1997, página 191.
19. G.W. Parshall, S.D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2ª edição, Wiley, Nova Iorque, 1992, página 237.
20. D.H.R. Barton, M.J. Gastiger, W.B. Motherwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 41.

21. D.H.R. Barton, N. Ozbalik, *Activation and Functionalization of Alkanes*, C.L. Hill (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, capítulo 9.
22. D.H.R. Barton, *Aldrichim. Acta*, **1990**, 23, 3.
23. D.H.R. Barton, *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 25, 237.
24. U. Schuchardt, C.E.Z. Krähenbühl, W.A. Carvalho, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 955.
25. R. Pereira, M. Rufo, U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1994**, 5, 83.
26. M.J. Perkins, *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 25, 229.
27. D.H.R. Barton, D. Doller, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 1567.
28. D.H.R. Barton, S.D. Bévière, W. Chavasiri, E. Csuhai, D. Doller, W.-G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2147.
29. U. Schuchardt, W.A. Carvalho, R. Pereira, E.V. Spinacé, *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, D.H.R. Barton, A.E. Martell, D.T. Sawyer (Eds.), Plenum, Nova Iorque, 1993, página 243.
30. U. Schuchardt, D. Mandelli, G. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 6487.
31. C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407.
32. D. Mansuy, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D.K. Lyon, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7222.
33. M. Faraj, C.L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1487.
34. C.L. Hill, R.F. Renneke, M. Faraj, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 66, 21.
35. R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1324.
36. M. Bressan, A. Morvillo, G. Romanello, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 77, 283.
37. W. Nam, S.J. Yang, H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1996**, 17, 625.
38. Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 161.
39. M.R. Cramarossa, L. Forti, M.A. Fedotov, L.G. Detusheva, V.A. Likholobov, L.I. Kuznetsova, G.L. Semin, F. Cavani, F. Trifirò, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 127, 85.
40. N. Mizuno, M. Tateishi, T. Hirose, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1993**, 2137.
41. N. Mizuno, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 88, L125.

42. N. Mizuno, C. Nozaki, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 159.
43. N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9267.
44. N. Mizuno, I. Kiyoto, C. Nozaki, M. Misono, *J. Catal.*, **1999**, 181, 171.
45. S. Fujibayashi, K. Nakayama, M. Hamamoto, S. Sakagushi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 110, 105.
46. R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5066.
47. R. Neumann, A.M. Khenkin, M. Dahan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1587.
48. R. Neumann, A.M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5753.
49. P. Domingues, M.M.Q. Simões, A.M. Cardoso, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, R.A.W. Johnstone, A.J. Ferrer-Correia, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1999**, 13, 93.
50. M.M.Q. Simões, C.M.M. Conceição, J.A.F. Gamelas, P.M.D.N. Domingues, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, A.J.V. Ferrer-Correia, R.A.W. Johnstone, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 144, 461.
51. F.J. Luna, S.E. Ukawa, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 405.
52. N. I. Kuznetsova, L.G. Detusheva, L.I. Kuznetsova, M.A. Fedotov, V.A. Likholobov, *Kinet. Catal.*, **1992**, 33, 415.
53. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
54. [102] M.T. Pope, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon, Oxford, 1987, volume 3, página 1023.
55. C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3875.
56. A. Proust, M. Fournier, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 215, 61.
57. C. Aubry, G. Chottard, N. Platzner, J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chaveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4409.

58. L Salles, J. Piquemal, R. Thouvenot, C. Minot, J.-M. Brégeault, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 375.
59. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 207.
60. D. Swern, *Comprehensive Organic Chemistry*, J.F. Stoddart (Ed.), Pergamon, Oxford, 1979, volume 1, página 909.
61. J. Cartlidge, C.F.H. Tipper, *Anal. Chim. Acta*, **1960**, 22, 106.
62. H.M. Fales, E.A. Sokoloski, L.K. Pannell, P. Quan-long, D.L. Klayman, A.J. Lin, A. Brossi, J.A. Kelley, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 2494.
63. C.A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Helvetica Chim. Acta*, **1995**, 78, 1999.
64. C.A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **1996**, 153, 173.
65. C.A. Schalley, R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics*, **1996**, 15, 678.
66. C.A. Schalley, M. Dieterle, D. Schröder, H. Schwarz, E. Uggerud, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **1997**, 163, 101.
67. R. K. Boyd, *Spectros. Int. J.*, **1982**, 1, 169.
68. A. Fraefel, J. Seibl, *Mass Spectrom. Rev.*, **1985**, 4, 151.

4. Oxidação de alquilbenzenos

4.1. Introdução

A oxidação de ligações C-H benzílicas é uma transformação importante em síntese química, mas as oxidações benzílicas são geralmente efectuadas com quantidades estequiométricas de reagentes como HNO_3 , MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , SeO_2 , etc.¹ As maiores desvantagens destes reagentes associam-se ao próprio procedimento (em graus mais ou menos acentuados, são considerados corrosivos, irritantes em contacto com a pele e com os olhos, extremamente tóxicos e/ou cancerígenos), à baixa selectividade evidenciada e ao necessário tratamento de quantidades enormes de resíduos ambientalmente perigosos.

Apesar da sua importância, a atenção dedicada ao desenvolvimento de métodos catalíticos em oxidação de ligações C-H benzílicas tem sido escassa.² Os sistemas investigados, tanto homogéneos como heterogéneos, incluem polioxometalatos,³⁻⁶ metaloporfirinas,⁷⁻⁹ MTO,¹⁰ bases de Schiff,¹¹ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ suportado em alumina,¹² zeólitos,¹³⁻¹⁵ xerogéis de silicatos macroporosos,¹⁶ sais de metais de transição como $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ suportados em polímeros,^{17,18} sais de Ce(III) associados a iões brometo,¹⁹ KMnO_4 adsorvido num suporte sólido como alumina²⁰ ou K_2FeO_4 suportado em vários sólidos²¹ como catalisadores e H_2O_2 , TBHP ou O_2 como oxidantes.

Num sistema constituído por H_2O_2 aquoso a 30%, RuCl_3 e um agente de transferência de fase, Sasson²² obteve 67% de conversão na oxidação de cumeno a 80°C

em 2-fenil-2-propanol (70%) e acetofenona (24%), enquanto o tolueno dava origem a 5% de benzaldeído e o etilbenzeno originava 15% de acetofenona.

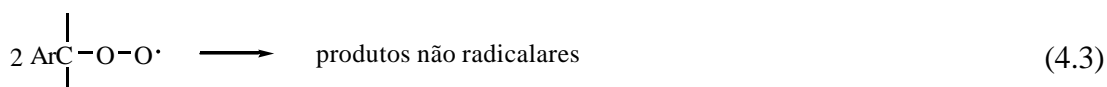
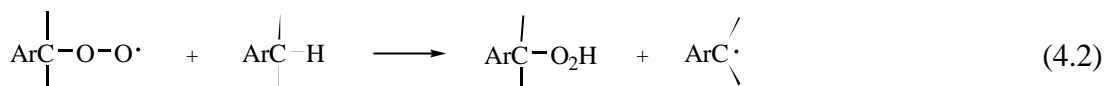
O sistema descrito por Shul'pin,²³⁻²⁸ desenvolvido ao longo dos anos 90 e baseado no trabalho de Mimoun,²⁹ consiste na associação de H_2O_2 , Bu_4NVO_3 e ácido pirazina-2-carboxílico em acetonitrilo a temperaturas que podem ir de 20 a 70°C e possibilita a oxidação de tolueno a benzaldeído e aos correspondentes cresóis, cuja relação *orto* : *meta* : *para* descrita é igual a 54 : 12 : 34. Neste sistema, o etilbenzeno sofre oxidação a 1-feniletanol, acetofenona e 2-feniletanol, ao passo que o cumeno origina principalmente a formação de 2-fenil-2-propanol[#] e acetofenona. O processo parece ser não radicalar, uma vez que a oxidação de ciclo-hexano por este sistema não foi inibida na presença de uma ratoeira de radicais.³⁰

O mesmo autor, em colaboração com o grupo brasileiro de Schuchardt, publicou recentemente um trabalho sobre a oxidação de alcanos e arenos pelo peróxido de hidrogénio anidro (82,7%) em acetonitrilo na presença de quantidades catalíticas de MTO e de ácido pirazina-2-carboxílico (co-catalisador) à temperatura de refluxo. O tolueno deu origem a *o*-cresol e *p*-cresol (74:26), benzaldeído, álcool benzílico, ácido benzóico e hidroperóxido de benzilo para um total de 149 “turnovers”, enquanto o etilbenzeno originou *o*-etilfenol e *p*-etilfenol (69:31), acetofenona, 1-feniletanol e o correspondente hidroperóxido de α -metilbenzilo, para um total de 160 “turnovers”. Os autores não fazem referência aos rendimentos obtidos relativamente ao substrato de partida, mas é possível calculá-los a partir dos valores em mmol fornecidos no artigo. Por exemplo, o produto maioritário na oxidação de tolueno é o *o*-cresol, para o qual é possível chegar a um rendimento de apenas 1,9% relativamente ao tolueno. De modo análogo, o *p*-etilfenol, produto maioritário na oxidação de etilbenzeno por este sistema, não representa mais do que 1,1% relativamente ao substrato inicial. De facto, a conversão total pode ser calculada a partir do número de “turnovers” obtidos e, no caso do tolueno fica-se pelos 3,2%, enquanto para o etilbenzeno não ultrapassa 3,4%.³¹

A auto-oxidação de alquilbenzenos envolve predominantemente o ataque às ligações

[#] O autor refere a formação de 2-fenilpropanol, sem especificar a posição do grupo –OH. Atendendo ao facto de a ligação C-H terciária ser, neste tipo de sistemas, mais reactiva do que as duas ligações C-H primárias, deduzimos que o autor se estaria a referir ao 2-fenil-2-propanol.

C-H benzílicas. Os produtos principais são os hidroperóxidos benzílicos, formados através de um mecanismo clássico de radicais livres, que envolverá a sequência de propagação (equações 4.1 e 4.2), assim como o passo de terminação da cadeia (equação 4.3).³²



A oxidabilidade dos alquilbenzenos decresce significativamente no sentido das ligações C-H benzílicas terciárias > secundárias > primárias. Esta tendência deve-se essencialmente ao aumento significativo da velocidade de terminação no sentido dos radicais peroxialquilo primários > secundários > terciários. Geralmente, os compostos com ligações C-H benzílicas terciárias, como o cumeno, ou secundárias, como a tetralina e o etilbenzeno, sofrem auto-oxidação de forma suave, a temperaturas moderadas, conduzindo aos respectivos hidroperóxidos com selectividades elevadas. A auto-oxidação de cumeno a hidroperóxido de cumilo constitui o primeiro passo no processo comercial de produção simultânea de fenol e acetona (equações 4.4 e 4.5).^{33,34} A auto-oxidação de cumeno é levada a cabo a 90-100°C na ausência de catalisador. A solução de hidroperóxido de cumilo em cumeno é então concentrada e sujeita à decomposição catalisada por ácido para originar fenol com rendimento superior a 90%, baseado no cumeno inicial. Em geral, estas auto-oxidações são realizadas sem catalisador metálico, uma vez que os complexos de cobalto, manganésio e cobre aumentam a velocidade de auto-oxidação à custa da selectividade.³²



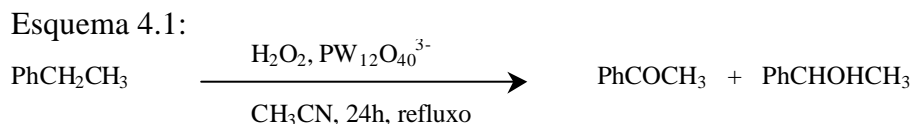
O hidroperóxido de α -metilbenzilo é preparado por auto-oxidação de etilbenzeno,

mas para os alquilbenzenos primários, como o tolueno e os xilenos, a velocidade de terminação é tão elevada, que não é possível obter os respectivos hidroperóxidos com selectividade razoável. Neste caso, formam-se álcoois e aldeídos como produtos principais, devido à terminação da cadeia de radicais $\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet$ (equação 4.6). Os aldeídos, por seu lado, sofrem rápida auto-oxidação aos correspondentes ácidos carboxílicos.³²



4.2. Oxidação de alquilbenzenos na presença de polioxometalatos

O etilbenzeno foi oxidado a acetofenona e a 1-feniletanol pelo peróxido de hidrogénio aquoso a 35% na presença de $\text{TBA}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W) em acetonitrilo.³ Nas condições descritas no esquema 4.1, os autores obtiveram cerca de 17% de conversão de substrato com 81% de selectividade para a formação de acetofenona (19 “turnovers”). Não foi referido qualquer produto de oxidação proveniente do ataque à ligação C-H do anel aromático.



Comparativamente ao acetonitrilo, solventes mais polares, como o etanol, ou de ponto de ebulição superior, como o dioxano, não melhoraram os resultados.³ No caso do complexo de molibdénio, a acetofenona foi o único produto de oxidação do etilbenzeno (100% de selectividade), mas formaram-se quantidades apreciáveis de acetamida por reacção do peróxido de hidrogénio com o acetonitrilo.³ Quando os autores usaram o ião lacunar $\text{TBA}_4\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ a conversão foi exactamente igual, mas a selectividade para a acetofenona caiu para 77%. Nas mesmas condições, o cumeno deu origem a 23% de 2-fenil-2-propanol e 6% de acetofenona.

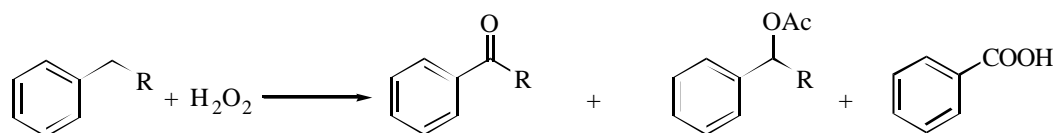
O sal de TBA do heteropolianião trissubstituído $[\text{PW}_9\text{O}_{37}\{\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{OAc})_3\}]^{10-}$ deu origem a 17% de conversão (230 “turnover”) de etilbenzeno em acetofenona (73%), 1-feniletanol (26%) e benzaldeído (1%) ao fim de 91 horas a 82°C, sem solvente.^{35,36}

Em 1996, num artigo em que tratava essencialmente a oxidação de ciclo-hexano, Misono³⁷ referiu de forma abreviada a oxidação de etilbenzeno pelo TBHP na presença de

SiW₁₁Ru em benzeno a 60°C. Ao fim de 2 horas, o autor registou 95% de conversão do TBHP e o etilbenzeno (77 “turnovers”) deu origem a acetofenona (3%), 1-feniletanol (6%) e 2-feniletanol (4%), valores baseados no TBHP convertido. O autor não fornece qualquer indicação quanto à percentagem de conversão de etilbenzeno.

Neumann demonstrou que a substituição parcial do átomo adenda pelo vanádio na estrutura de Keggin, H_yXM_{12-x}V_xO₄₀ (X = Si ou P; M = Mo ou W; x = 1 ou 2), dá origem a um catalisador significativamente mais potente na oxidação da cadeia lateral de alquilbenzenos pelo peróxido de hidrogénio em ácido acético.⁴ Os produtos habituais são maioritariamente aldeídos ou cetonas, acompanhados por pequenas quantidades de acetatos e/ou ácidos carboxílicos (esquema 4.2).

Esquema 4.2:



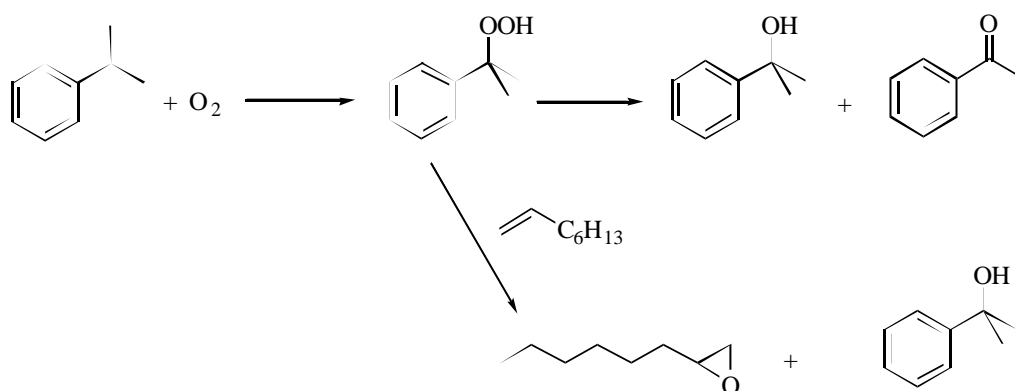
Na oxidação de etilbenzeno pelo peróxido de hidrogénio em ácido acético a 80°C, Neumann registou a seguinte ordem de actividade catalítica ao fim de 3 horas de reacção: H₅PMo₁₀V₂O₄₀ ≈ H₄PMo₁₁VO₄₀ ≈ H₆SiMo₁₀V₂O₄₀ > H₅PW₁₀V₂O₄₀ >> H₃PMo₁₂O₄₀ ≈ H₃PW₁₂O₄₀. A conversão de tolueno (9,8%) neste sistema é aproximadamente metade da registada para o etilbenzeno (23,2%) e a tetralina (45,3%) dá origem ao dobro da conversão de etilbenzeno. Embora se verifique a existência de actividade catalítica na oxidação da cadeia lateral de vários alquilbenzenos pelo peróxido de hidrogénio na presença de H₅PMo₁₀V₂O₄₀ (entre 10-25 “turnovers”), a reacção não apresenta grande valor devido aos baixos rendimentos obtidos, inclusivamente para o H₂O₂ (3-5%).

O mesmo autor publicou recentemente o uso de polioxometalatos substituídos por metais de transição de fórmula geral [PM₁₁M'O₃₉]^{q-} (M' = Co^{II}, Mn^{II}, Ru^{III} e M = Mo^{VI} e W^{VI}) como catalisadores na auto-oxidação de cumeno a acetofenona e 2-fenil-2-propanol, combinada com a epoxidação de 1-octeno a 1,2-epoxioctano (esquema 4.3).^{5,6} Os complexos de molibdénio mostraram ser melhores catalisadores bifuncionais do que os de tungsténio. Estes deram origem essencialmente aos produtos de oxidação de cumeno.

A primeira referência à aplicação de ozono como dador de oxigénio em reacções

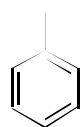
catalisadas por POM foi recentemente publicada por Neumann³⁸ e o complexo descrito pertence à família dos chamados polioxometalatos do tipo sanduíche, mais precisamente o sal de lítio do complexo de manganésio, $\text{Li}_{12}[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{ZnW}(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$, num meio reaccional homogéneo constituído por álcool *t*-butílico e água e arrefecido a 2°C. Ao fim de 45 min de reacção, enquanto o etilbenzeno (82% de conversão) se transformou em 85% de acetofenona e 15% de 1-feniletanol, o cumeno (38% de conversão) deu origem ao produto da cisão da ligação C-C, a acetofenona (> 98%). Outros polioxometalatos de manganésio, como $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_{39}$, $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_{39}$, $\text{K}_6\text{H}_6\text{SiW}_{10}\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_{40}$ e $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ deram origem a conversões similares, enquanto os polioxometalatos de fórmula geral $\text{K}_x[\text{M}_2\text{ZnW}(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ ou $\text{K}_x\text{SiW}_{11}\text{MO}_{39}$, com $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} ou Fe^{3+} , não evidenciaram actividade catalítica nestas condições.

Esquema 4.3:

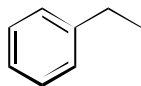


4.3. Resultados e discussão

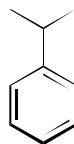
Devido à importância da oxidação de ligações C-H benzílicas em síntese química, neste capítulo pretendemos avaliar a reactividade relativa de quatro alquilbenzenos, designadamente das suas cadeias laterais, comparando ligações C-H primárias, secundárias e terciárias, sabendo que também poderá haver hidroxilação do anel aromático. Seguidamente, descrevem-se os resultados obtidos na oxidação catalítica de tolueno (**4.1**), etilbenzeno (**4.6**), cumeno (**4.10**) e *p*-cimeno (**4.13**) pelo peróxido de hidrogénio e realizados em presença de sais de tetrabutylamónio de polioxoaniões do tipo Keggin, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ e $[\text{PW}_{11}\text{MO}_{39}]^{(7-m)-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II} ou Mn^{II}).



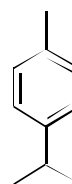
(4.1)



(4.6)



(4.10)



(4.13)

As reacções de oxidação de tolueno (4.1), etilbenzeno (4.6), cumeno (4.10) e *p*-cimeno (4.13) pelo peróxido de hidrogénio foram realizadas à temperatura de refluxo em acetonitrilo durante 24 horas na presença de vários heteropolitungstatos. Os produtos de oxidação foram identificados quer por cromatografia gasosa acoplada a um detector de massa (por comparação com os espectros da livreria do aparelho), quer por comparação com padrões, quando disponíveis no nosso laboratório.

4.3.1. Oxidação de tolueno

O tolueno (4.1) deu origem a quatro produtos principais, nomeadamente benzaldeído (4.2), álcool benzílico (4.3), *o*-cresol (4.4) e *p*-cresol (4.5), com rendimentos e selectividades que diferem de catalisador para catalisador. Os resultados mais significativos obtidos na oxidação de tolueno (esquema 4.4) na presença de um excesso de oxidante são apresentados na tabela 4.1 e na figura 4.1. O benzaldeído (4.2), o álcool benzílico (4.3), o *o*-cresol (4.4) e o *p*-cresol (4.5) foram identificados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama com recurso à comparação com padrões e por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa.

Esquema 4.4:

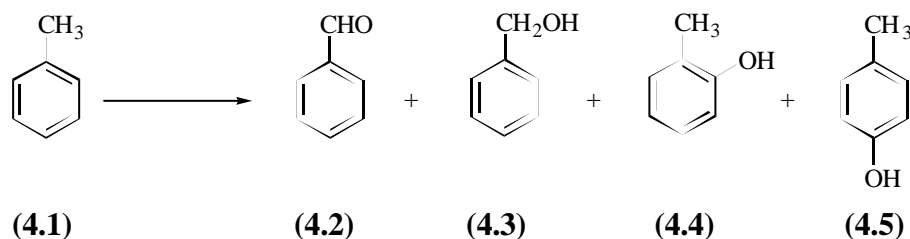


Tabela 4.1. Oxidação de tolueno (4.1) catalisada por polioxometalatos de tipo Keggin^(a)

| C ₇ H ₈ mmol | HPA | mmol | Conversão % ^(b) | Selectividade, % ^(c) | | | |
|---------------------------------------|---------------------|-------|-------------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | | | | (4.2) | (4.3) | (4.4) | (4.5) |
| 18,8 | PW ₁₁ Fe | 0,040 | 0 ^(d) | --- | --- | --- | --- |
| 18,8 | Sem HPA | --- | 5 | 15 | --- | 42 | 33 |
| 18,8 | PW ₁₁ Fe | 0,038 | 18 | 48 | 8 | 4 | --- |
| 28,2 | PW ₁₁ Cu | 0,034 | 14 | 29 | --- | 38 | 26 |
| 18,8 | PW ₁₁ Co | 0,040 | 4 | 100 | --- | --- | --- |
| 18,8 | PW ₁₁ Ni | 0,040 | 8 | 100 | --- | --- | --- |
| 18,8 | PW ₁₁ | 0,040 | 21 | 100 | --- | --- | --- |

(a) Reacções efectuadas durante 24 h em refluxo em CH₃CN, na presença de um excesso de H₂O₂ (6 ml, 58,8 mmol); (b) % de conversão, baseada na integração das áreas dos cromatogramas; (c) selectividade expressa em percentagem da quantidade total de reagente consumido; a identificação dos produtos de reacção foi feita por comparação com amostras reais de benzaldeído, álcool benzílico, *o*-, *m*-, e *p*-cresol; (d) sem H₂O₂.

Os heteropolitungstatos PW₁₁Co, PW₁₁Ni e PW₁₁ evidenciaram grande selectividade para o benzaldeído (4.2), embora PW₁₁Co tenha dado origem a uma percentagem de conversão semelhante ao ensaio sem catalisador.

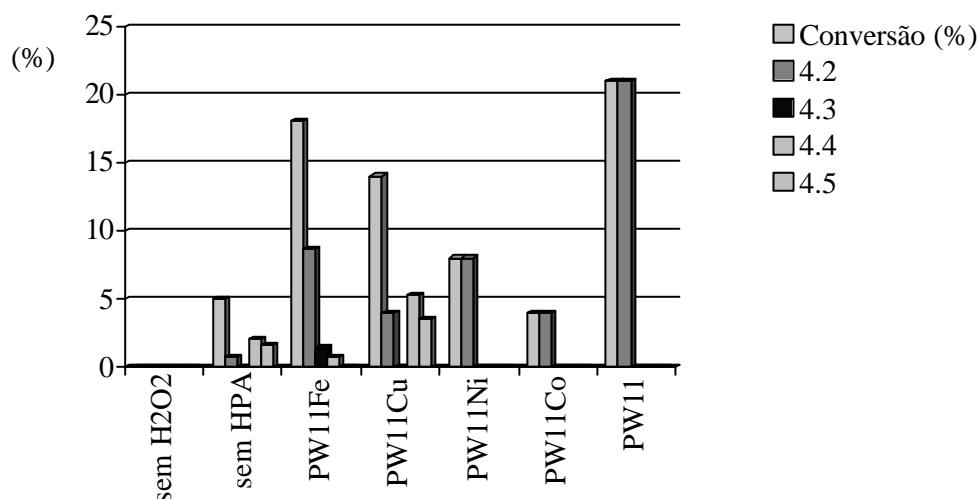


Figura 4.1. Representação gráfica dos resultados obtidos na oxidação de tolueno (4.1) pelo peróxido de hidrogénio na presença de polioxometalatos de tipo Keggin, nas condições da tabela 4.1.

Dos heteropolianióes testados, $PW_{11}Fe$ e $PW_{11}Cu$ revelaram-se como os menos selectivos, tendo sido possível detectar por GC os produtos resultantes do ataque às ligações C-H do anel aromático, principalmente para $PW_{11}Cu$ (**4.4** e **4.5**).

Como se pode ver na tabela 4.1 e na figura 4.1, a conversão decresce no sentido $PW_{11} > PW_{11}Fe > PW_{11}Cu > PW_{11}Ni > PW_{11}Co$.

4.3.2. Oxidação de etilbenzeno

As reacções de oxidação de etilbenzeno (**4.6**) na presença de 1,2 equivalentes de H_2O_2 e catalisadas pelos heteropolitungstatos $PW_{11}Fe$, $PW_{11}Ni$ e $PW_{11}Co$, deram preferencialmente origem à acetofenona (**4.8**) com 41, 30 e 25% de conversão, respectivamente, enquanto nas reacções com PW_{11} o etilbenzeno se transformou em 1-feniletanol (**4.7**) com 100% de selectividade, para apenas 5% de conversão. Quando usámos 2,4 equivalentes de H_2O_2 , mantendo as outras condições, PW_{11} deu origem à acetofenona (**4.8**) com 100% de selectividade, para uma conversão de 21% (tabela 4.2 e figura 4.2).

Tabela 4.2. Oxidação de etilbenzeno (**4.6**) catalisada por POM de tipo Keggin ^(a)

| HPA | H_2O_2 (mmol) | Conversão (%) ^(b) | Selectividade % ^(c) | | |
|-------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| | | | (4.7) | (4.8) | (4.9) |
| PW_{11} | 9,8 | 5 | 100 | --- | --- |
| PW_{11} | 19,6 | 21 | --- | 100 | --- |
| $PW_{11}Ni$ | 9,8 | 30 | --- | 60 | 40 |
| $PW_{11}Ni$ | 19,6 | 35 | --- | 71 | 29 |
| $PW_{11}Co$ | 9,8 | 25 | 20 | 80 | --- |
| $PW_{11}Fe$ | 9,8 | 41 ^(d) | 15 | 57 | 18 |
| $PW_{11}Cu$ | 9,8 | 0 | --- | --- | --- |
| $PW_{11}Mn$ | 9,8 | 0 | --- | --- | --- |
| Sem HPA | 9,8 | 0 | --- | --- | --- |

(a) Reacções realizadas com 8,3 mmol de etilbenzeno, 0,02 mmol de HPA, 10 ml de acetonitrilo, durante 24 h em refluxo; (b) % de conversão, baseada na integração das áreas dos cromatogramas; (c) selectividade expressa em percentagem da quantidade total de reagente consumido; (d) ao fim de 46 horas de reacção.

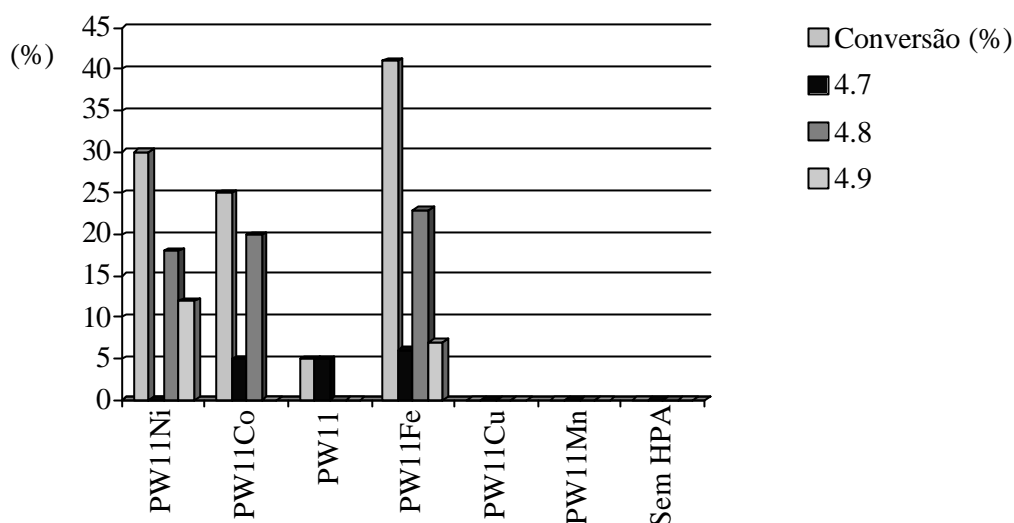
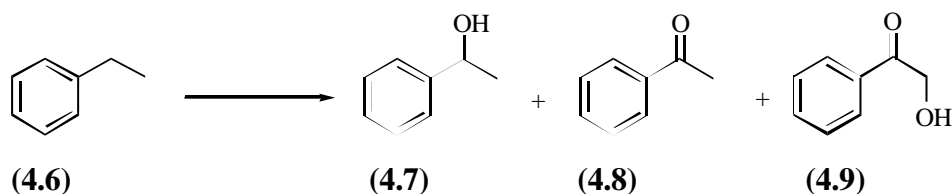


Figura 4.2. Representação gráfica dos resultados obtidos na oxidação de etilbenzeno (4.6) com 9,8 mmol de H_2O_2 na presença de vários POM de tipo Keggin, nas condições da tabela 4.2.

Esquema 4.5:



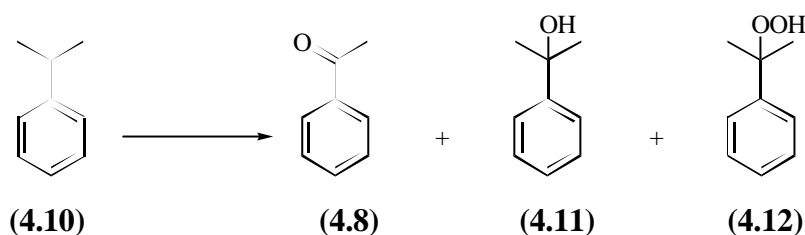
Os produtos de oxidação de etilbenzeno (4.6) (esquema 4.5) foram identificados de formas diferentes: a acetofenona (4.8) foi identificada por GC com detector de ionização de chama com recurso à comparação com um padrão e por GC-MS, enquanto o 1-feniletanol (4.7) e a 2-hidroxiacetofenona (4.9) foram identificados por GC-MS, por comparação com os dados da livreria do equipamento.

A conversão registada nas reacções efectuadas com 1,2 equivalentes de H_2O_2 decresce no sentido $\text{PW}_{11}\text{Fe} > \text{PW}_{11}\text{Ni} > \text{PW}_{11}\text{Co} > \text{PW}_{11}$. Não foram detectados quaisquer produtos de oxidação por cromatografia gasosa quando as reacções de oxidação de etilbenzeno foram realizadas na presença de PW_{11}Cu e PW_{11}Mn . Como seria de esperar, a ligação C-H benzílica foi sempre a mais reactiva, embora tenhamos detectado a formação de 2-hidroxiacetofenona (4.9) nos casos de PW_{11}Fe e PW_{11}Ni .

4.3.3. Oxidação de cumeno

As reacções de oxidação de cumeno (**4.10**) pelo H_2O_2 foram realizadas em acetonitrilo durante 24 horas em refluxo na presença de vários heteropolitungstatos de tipo Keggin (esquema 4.6).

Esquema 4.6:



Os produtos de oxidação foram identificados por comparação com um padrão e por cromatografia gasosa acoplada a um detector de massa (GC-MS) no caso da acetofenona (**4.8**), por GC-MS no caso de 2-fenil-2-propanol (**4.11**) e o hidroperóxido de cumilo (**4.12**) foi identificado por comparação com um padrão adquirido à Aldrich e a sua identidade confirmada por GC-MS com ionização química no modo negativo e espectrometria de massa tandem (secção 3.2). Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.3 e na figura 4.3. O hidroperóxido de cumilo (**4.12**) poderá ainda ser designado como hidroperóxido de α,α -dimetilbenzilo mas, por uma questão de simplicidade, neste trabalho adoptámos a primeira designação.

A conversão registada nas reacções de oxidação de cumeno, todas efectuadas com 1,4 equivalentes de H_2O_2 relativamente ao substrato, decresce no sentido $\text{PW}_{11}\text{Fe} \approx \text{PW}_{11} > \text{PW}_{11}\text{Co} > \text{PW}_{11}\text{Ni} > \text{PW}_{11}\text{Mn} > \text{PW}_{11}\text{Cu}$.

A formação de hidroperóxido de cumilo (**4.12**) é sempre maioritária. Podemos também observar que a ligação C-H terciária é a mais reactiva. Os ensaios em branco, quer o realizado sem heteropolitungstato mas com H_2O_2 , como o efectuado sem H_2O_2 e na presença de PW_{11} , não deram origem a qualquer produto de oxidação detectável por cromatografia gasosa, o que afasta, para este tipo de reacções, a possibilidade de auto-oxidação de cumeno pelo oxigénio do ar.

Os ensaios realizados na presença de BHT, mantendo as restantes condições, evidenciaram uma grande ou total inibição da reacção de oxidação de cumeno em presença

de PW_{11} e $PW_{11}Ni$ ou $PW_{11}Co$, respectivamente.

Tabela 4.3. Oxidação de cumeno (4.10) catalisada por POM de tipo Keggin ^(a)

| HPA | Conversão (%) ^(b) | Selectividade % ^(c) | | |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------|--------|
| | | (4.8) | (4.11) | (4.12) |
| PW_{11} | 38 | 8 | 16 | 71 |
| $PW_{11}Fe$ | 38 | 15 | 10 | 47 |
| $PW_{11}Ni$ | 27 | 7 | 11 | 82 |
| $PW_{11}Co$ | 35 | 29 | 23 | 48 |
| $PW_{11}Cu$ | 12 | 32 | 32 | 35 |
| $PW_{11}Mn$ | 14 | 23 | 22 | 55 |
| $PW_{11}^{(d)}$ | 2 | --- | 100 | --- |
| $PW_{11}Ni^{(d)}$ | 3 | --- | 100 | --- |
| $PW_{11}Co^{(d)}$ | 0 | --- | --- | --- |
| Sem HPA | 0 | --- | --- | --- |
| $PW_{11}^{(e)}$ | 0 | --- | --- | --- |

(a) Reacções realizadas com 7,2 mmol de cumeno, 0,02 mmol de HPA, 9,8 mmol de H_2O_2 a 30% e 10 ml de acetonitrilo durante 24 horas em refluxo; (b) % de conversão, baseada na integração das áreas dos cromatogramas; (c) selectividade expressa em percentagem da quantidade total de reagente consumido; (d) reacção efectuada na presença de 7,2 mmol de BHT; (e) reacção efectuada sem H_2O_2 .

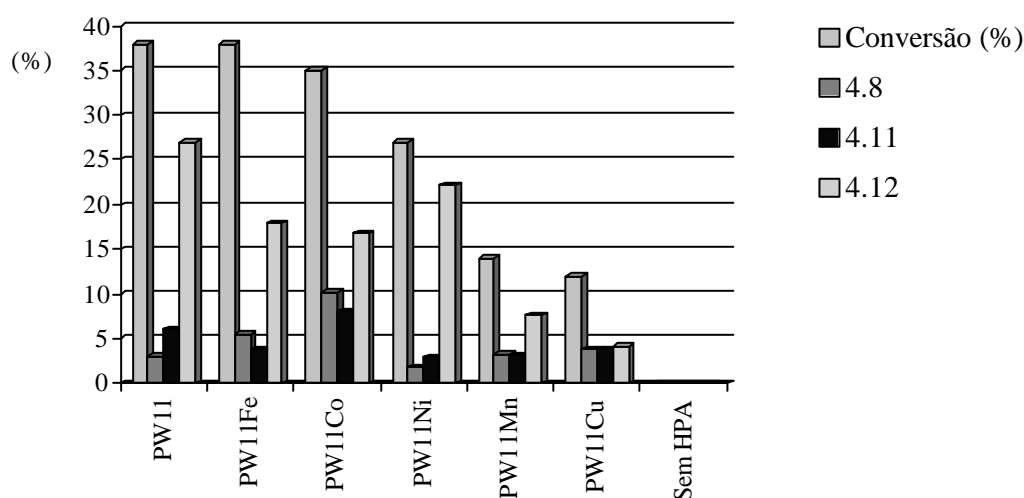


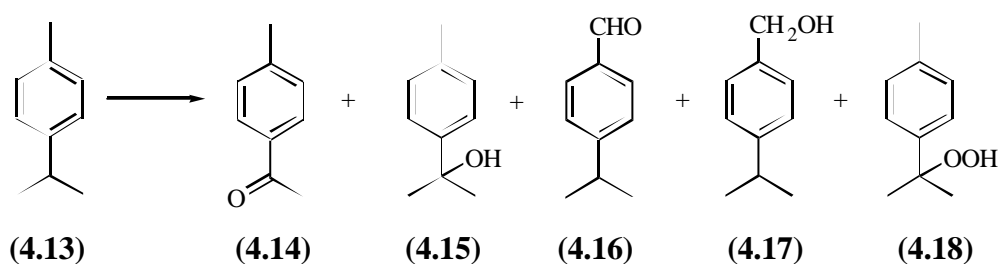
Figura 4.3. Representação gráfica dos resultados obtidos na oxidação de cumeno (4.10) catalisada por POM de tipo Keggin, nas condições da tabela 4.3.

Quando a oxidação de cumeno (**4.10**) foi efectuada em presença de $PW_{11}Fe$, além dos produtos de oxidação identificados anteriormente formaram-se também compostos resultantes do ataque ao anel aromático, nomeadamente 2-isopropilfenol (7%), 4-isopropilfenol e 3-isopropilfenol (juntos, 18%) e 2-fenilpropanal (3%). Estes produtos foram identificados por comparação dos seus espectros de massa com os da livreria do GC-MS.

4.3.4. Oxidação de *p*-cimeno

As reacções de oxidação de *p*-cimeno (**4.13**) foram realizadas durante 24 horas em refluxo em acetonitrilo (esquema 4.7). Os produtos de oxidação de *p*-cimeno (**4.13**) foram identificados por GC-MS nos casos de *p*-metilacetofenona (**4.14**), 2-(*p*-metilfenil)-2-propanol (**4.15**), *p*-isopropilbenzaldeído (**4.16**) e álcool *p*-isopropilbenzílico (**4.17**) e por comparação com padrões por GC, nos casos de (**4.16**) e (**4.17**). O hidroperóxido de *p*-metil- α,α -dimetilbenzilo (**4.18**) foi identificado por GC-MS com ionização química no modo negativo e espectrometria de massa tandem segundo o método descrito em 3.2. Os resultados obtidos são resumidos na tabela 4.4 e na figura 4.4.

Esquema 4.7:

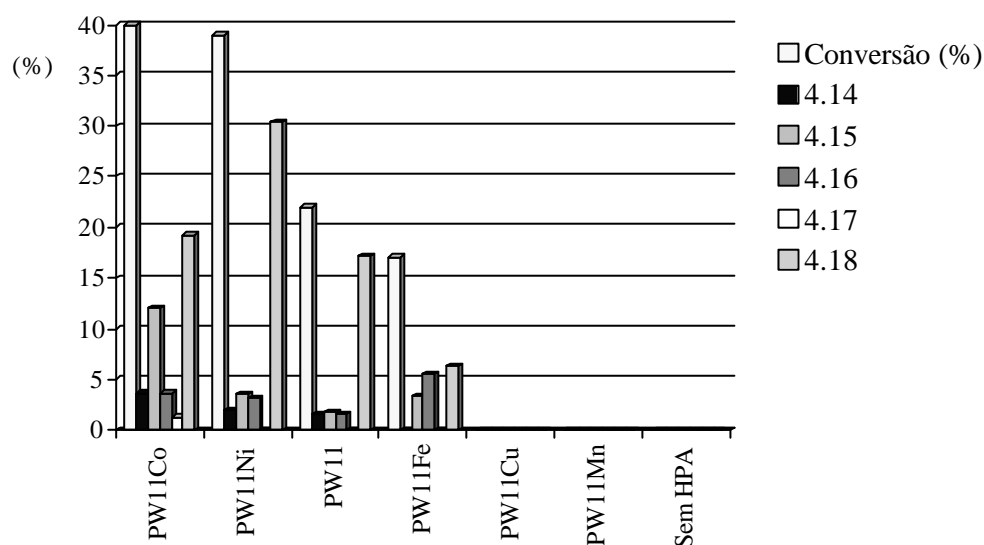


A conversão registada nas reacções de oxidação de *p*-cimeno (**4.13**), realizadas com 1,5 equivalentes de H_2O_2 , decresce no sentido $PW_{11}Co > PW_{11}Ni > PW_{11} > PW_{11}Fe$. Não foi detectada a presença de qualquer produto de oxidação por cromatografia gasosa quando a reacção foi realizada na presença de $PW_{11}Cu$ ou $PW_{11}Mn$. Os ensaios em branco, quer o realizado na ausência de polioxometalato, quer o realizado na ausência de H_2O_2 , não originaram qualquer produto de oxidação detectável por cromatografia gasosa.

Tabela 4.4. Oxidação de *p*-cimenó (4.13) catalisada por POM de tipo Keggin ^(a)

| HPA | Conversão (%) ^(b) | Selectividade (%) ^(c) | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | (4.14) | (4.15) | (4.16) | (4.17) | (4.18) |
| PW ₁₁ | 22 | 7 | 8 | 7 | --- | 78 |
| PW ₁₁ Ni | 39 | 5 | 9 | 8 | --- | 78 |
| PW ₁₁ Co | 40 | 9 | 30 | 9 | 3 | 48 |
| PW ₁₁ Fe | 17 | --- | 19 | 32 | --- | 37 |
| PW ₁₁ Cu | 0 | --- | --- | --- | --- | --- |
| PW ₁₁ Mn | 0 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sem HPA | 0 | --- | --- | --- | --- | --- |
| PW ₁₁ ^(d) | 0 | --- | --- | --- | --- | --- |

(a) Reacções efectuadas com 6,4 mmol de *p*-cimenó, 0,02 mmol de HPA, 9,8 mmol de H₂O₂ a 30% em 10 ml de acetonitrilo e durante 24 horas em refluxo; (b) % de conversão, baseada na integração das áreas dos cromatogramas; (c) selectividade expressa em percentagem da quantidade total de reagente consumido; (d) reacção efectuada sem H₂O₂.

**Figura 4.4.** Representação gráfica dos resultados obtidos na oxidação de *p*-cimenó (4.13) catalisada por POM de tipo Keggin, nas condições apresentadas na tabela 4.4.

Tal como se verificara para a oxidação de cumeno (4.10), a formação de hidroperóxido (4.18) foi maioritária para os POM testados na oxidação de (4.13). Também aqui a ligação C-H terciária foi a mais reactiva, apesar de ter sido possível identificar produtos de oxidação da ligação C-H primária do grupo metilo. No entanto, enquanto

PW₁₁Cu e PW₁₁Mn apresentaram alguma actividade na oxidação de (4.10), foram totalmente inactivos na oxidação de (4.13).

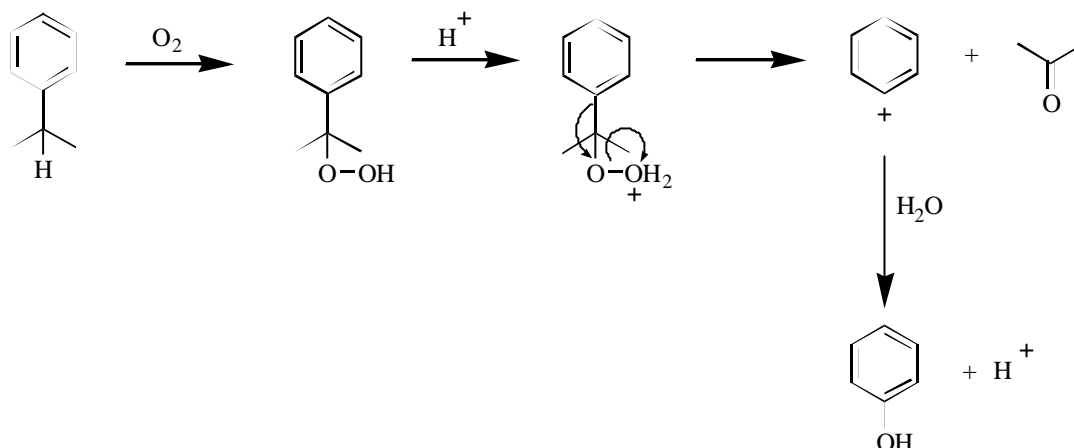
De um modo geral, podemos concluir que as percentagens de conversão de qualquer dos alquilbenzenos testados foi sempre inferior a 40% ao fim de 24 horas em refluxo. PW₁₁ deu origem à melhor conversão de tolueno (4.1) e de cumeno (4.10), enquanto PW₁₁Ni e PW₁₁Co deram origem à melhor conversão de etilbenzeno (4.6) e de *p*-cimeno (4.13), respectivamente. PW₁₁Ni, PW₁₁Co e PW₁₁ mostraram-se bastante selectivos na oxidação da ligação C-H primária do tolueno, dando origem a benzaldeído com 100% de selectividade. A ligação C-H benzílica secundária do etilbenzeno foi a ligação mais reactiva, dando preferencialmente origem à acetofenona. Nos casos de cumeno e *p*-cimeno, a ligação C-H terciária foi a mais reactiva. Estas reacções devem ocorrer através de um fenómeno radicalar, uma vez que as reacções de oxidação de cumeno foram inibidas na presença de BHT.

Um facto registado na oxidação de cumeno (4.10) e de *p*-cimeno (4.13) e que requer uma abordagem própria é a cisão de uma ligação C-C e a consequente formação de acetofenona (4.8) e de *p*-metilacetofenona (4.14), respectivamente. Apesar da formação de (4.8) nas reacções de oxidação de (4.10) ser um fenómeno habitualmente referido na literatura,^{3,22,30} não encontramos descrita qualquer explicação para que tal aconteça, uma vez que, e como vimos anteriormente, a auto-oxidação de cumeno (4.10) a hidroperóxido de cumilo (4.12) constitui o primeiro passo no processo comercial de produção simultânea de fenol e acetona (equações 4.4 e 4.5).^{33,34} Este processo industrial pode ser interpretado através do mecanismo proposto no esquema 4.8.

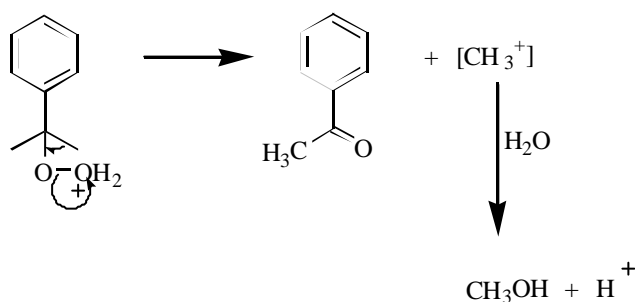
No processo industrial de produção de fenol e acetona a partir de hidroperóxido de cumilo (4.12), está descrito que a oxidação de cumeno é interrompida quando a concentração de (4.12) atinge os 35-40%, de modo a evitar a formação de produtos secundários como a acetofenona, proveniente da decomposição do hidroperóxido.³³

Assim, a formação de (4.8) a partir de (4.10) poderá dar-se através da cisão de uma ligação C-C do hidroperóxido de cumilo (4.12), mas com formação do carbocatião [CH₃⁺], como se exemplifica no esquema 4.9. No caso da oxidação de (4.13), a formação de (4.14) deverá ocorrer por um mecanismo semelhante ao proposto para a formação da acetofenona no caso da oxidação de cumeno.

Esquema 4.8:



Esquema 4.9:



4.3.5. Estabilidade dos catalisadores

Foi estudado o comportamento dos heteropolitungstatos $PW_{11}Co$, $PW_{11}Ni$ e PW_{11} com o fim de avaliar a sua estabilidade. Quando analisámos os sólidos obtidos após 24 horas em refluxo nas reacções de oxidação de cumeno, os espectros de IV revelam alguma decomposição dos HPT ao polioxoanião Keggin, cuja extensão varia com o composto usado. Nos espectros da figura 4.5 observam-se, para além das bandas de $PW_{11}Co$ (figura 3.4) e de $PW_{11}Ni$ (os dois espectros são semelhantes), as bandas de PW_{12} a 1080, 975-978, 896 e 818 cm^{-1} . No entanto, aqui não foram encontrados sinais dos peroxocomplexos³⁹ $[PW_4O_{24}]^{3-}$ ou $[HPW_2O_{14}]^{2-}$ nos espectros de RMN de ^{31}P (figura 4.6).

De uma maneira geral, nestes espectros observaram-se apenas os sinais de PW_{12} e PW_{11} . Nos estudos em que PW_{11} é o catalisador observámos ainda uma pequena proporção de um produto não identificado no espectro de RMN de ^{31}P ($\delta = +1,0$ ppm com H_3PO_4 85% como referência, figura 4.6). Será importante referir ainda que a reacção de oxidação

de cumeno não ocorreu na presença de $\text{TBA}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

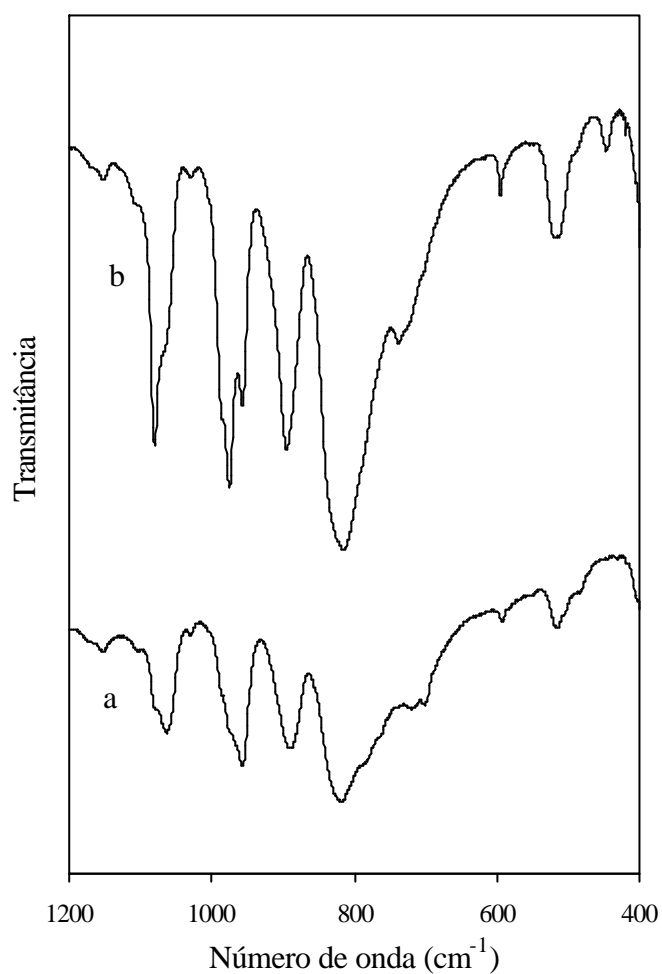


Figura 4.5. Espectros de IV (KBr) dos sólidos obtidos após 24 horas de reacção na oxidação de cumeno usando PW_{11}Co (a) e PW_{11}Ni (b).

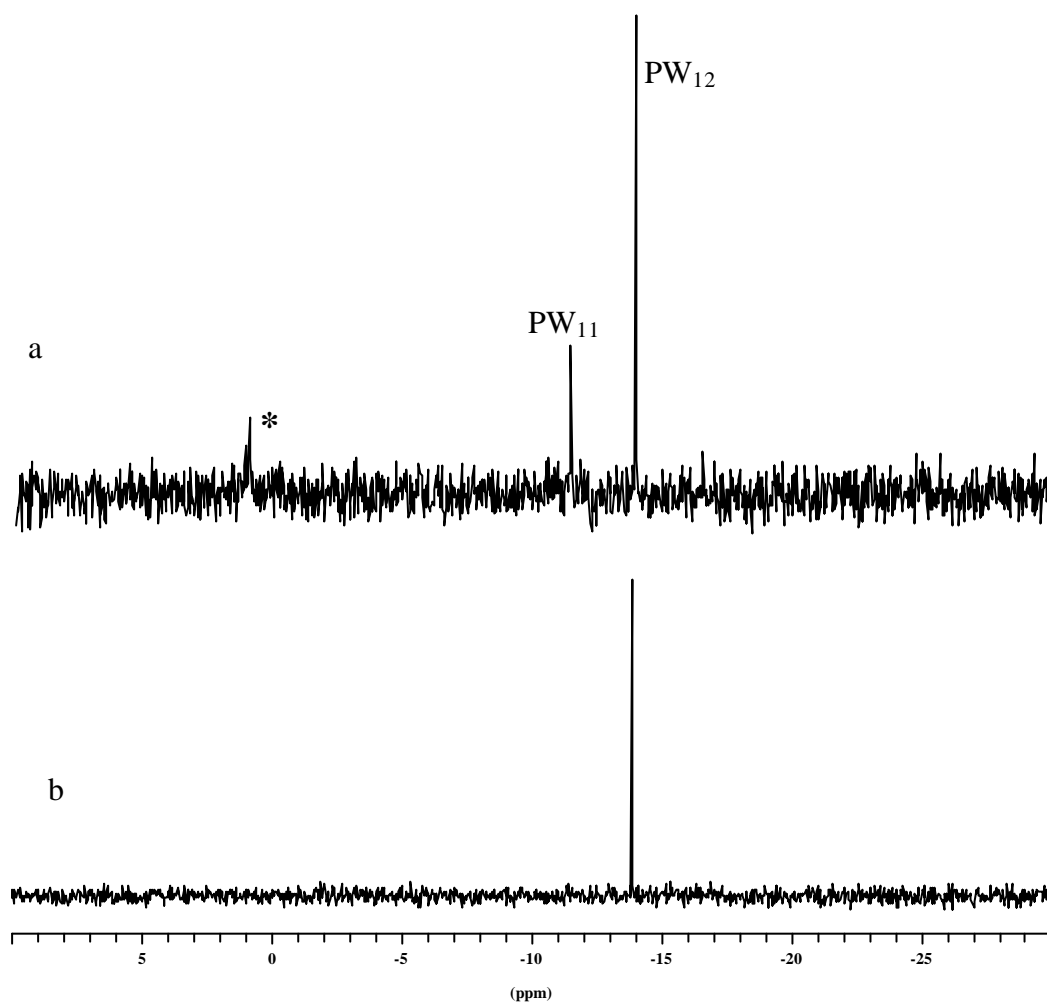


Figura 4.6. Espectros de RMN de ^{31}P após dissolução, em acetonitrilo, dos sólidos obtidos na oxidação de cumeno usando PW_{11} (a) e PW_{11}Ni (b).

* não identificado.

4.4. Referências

1. M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, 1990, página 99.
2. B.M. Choudary, M.L. Kantam, P.L. Santhi, *Catal. Today*, **2000**, 57, 17.
3. D. Attanasio, D. Orru, L. Suber, *J. Mol. Catal.*, **1989**, 57, L1.
4. R. Neumann, M. de la Vega, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 84, 93.
5. R. Neumann, M. Dahan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 171.
6. R. Neumann, M. Dahan, *Polyhedron*, **1998**, 17, 3557.
7. C. Querci, M. Ricci, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 1779.
8. R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 41.
9. A. Cagnina, S. Campestrini, F. Di Furia, P. Ghiotti, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 130, 221.
10. R.W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J.T. Wearing, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 6415.
11. G.L. Tembe, P.A. Ganeshpure, S. Satish, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 121, 17.
12. I.C. Chisem, K. Martin, M.T. Shieh, J. Chisem, J.H. Clark, R. Jachuck, D.J. Macquarrie, J. Rafelt, C. Ramshaw, K. Scott, *Org. Process Res. & Dev.*, **1997**, 1, 365.
13. H. Frei, F. Blatter, H. Sun, *Chemtech*, **1996**, 26, 24.
14. V.I. Pârvulescu, D. Dumitriu, G. Poncelet, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 140, 91.
15. J.D. Chen, R.A. Sheldon, *J. Catal.*, **1995**, 153, 1.
16. M. Rogovin, R. Neumann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 138, 315.
17. Y. F. Hsu, C.P. Cheng, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 120, 109.
18. Y.F. Hsu, C.P. Cheng, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 136, 1.
19. K. Auty, B.C. Gilbert, C.B. Thomas, S.W. Brown, C.W. Jones, W.R. Sanderson, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 279.
20. N.A. Nouredin, D. Zhao, D.G. Lee, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8767.

21. L. Delaude, P. Laszlo, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6360.
22. G. Barak, Y. Sasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 637.
23. G.B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *Russ. Chem. Bull.*, **1993**, 42, 55.
24. G.B. Shul'pin, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1459.
25. G.B. Shul'pin, R.S. Drago, M. Gonzalez, *Russ. Chem. Bull.*, **1996**, 45, 2386.
26. G.V. Nizova, G. Süss-Fink, G.B. Shul'pin, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 3603.
27. M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, G.B. Shul'pin, *Russ. Chem. Bull.*, **1997**, 46, 749.
28. G. Süss-Fink, G.V. Nizova, S. Stanislas, G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 130, 163.
29. H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fisher, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3101.
30. G.B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *J. Catal.*, **1993**, 142, 147.
31. U. Schuchardt, D. Mandelli, G. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 6487.
32. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 10.
33. K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3^a edição, VCH, Weinheim, 1997, página 335.
34. J.F. Knifton, *Catalysis of Organic Reactions*, F.E. Herkes (Ed.), Marcel Dekker, Nova Iorque, 1998.
35. N. Mizuno, M. Tateishi, T. Hirose, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1993**, 2137.
36. N. Mizuno, C. Nozaki, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 159.
37. Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 161.
38. R. Neumann, A.M. Khenkin, *Chem. Commun.*, **1998**, 1967.
39. L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 871.

5. Oxidação de fenóis

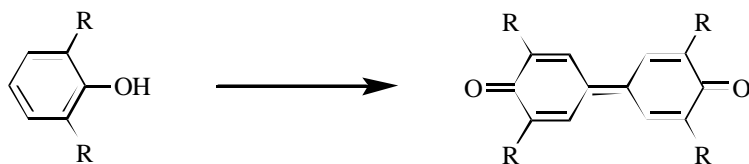
5.1. Introdução

A conversão de fenóis em *orto*- e *para*-quinonas constitui a transformação oxidativa mais comum destes compostos. No entanto, a preparação de quinonas requer o uso de quantidades estequiométricas de oxidantes ambientalmente inaceitáveis, que passam por substâncias como óxido de mercúrio, trifluoroacetato de mercúrio, dióxido de chumbo, trióxido de cromo, 2,3-diciano-5,6-dicloro-*p*-benzoquinona (DDQ), nitrato ou sulfato de cério e amónio, dióxido de manganésio, sulfato de manganésio (III) ou ácido periódico.¹⁻³ Têm sido feitas algumas tentativas para conduzir estas reacções em condições catalíticas e ambientalmente mais limpas, usando peróxido de hidrogénio aquoso e paládio(II) suportado⁴ ou ácido peracético.⁵ Os rendimentos obtidos em catálise com H₂O₂ ainda estão muito longe de permitir o uso deste oxidante a nível industrial.⁶

Uma das propriedades químicas características dos fenóis é a facilidade com que sofrem oxidação, o que se pode conseguir com uma gama muito alargada de oxidantes. Regra geral, a auto-oxidação de fenóis em condições básicas ou neutras origina uma mistura complexa de produtos. Contudo, na presença de alguns catalisadores metálicos, podem-se conseguir algumas transformações oxidativas interessantes a partir de fenóis. Os fenóis podem sofrer uma grande variedade de transformações oxidativas em presença de compostos de cobre, dependentes das condições reaccionais e da natureza do catalisador de cobre.⁷ Os fenóis 2,6-substituídos são oxidados pelo oxigénio molecular à temperatura

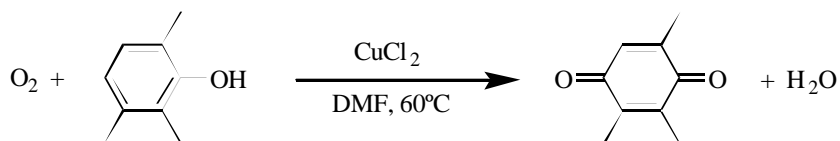
ambiente na presença de um sal de Cu^{I} e uma amina terciária (o catalisador habitual é CuCl /piridina), como no esquema 5.1.

Esquema 5.1:



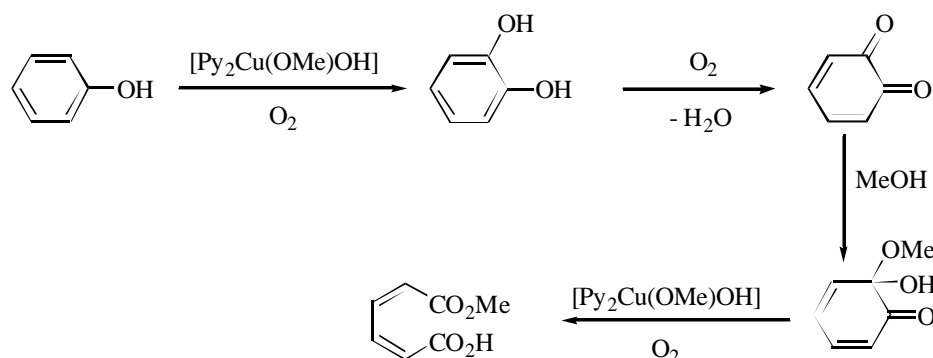
Quando se realizou a oxidação de fenóis substituídos, com quantidades estequiométricas de sais de cobre(II) em atmosfera de oxigénio (1-30 bar) em DMF, os produtos maioritários foram as correspondentes 1,4-benzoquinonas.⁸ A oxidação de 2,3,6-trimetilfenol, por exemplo, deu origem à trimetil-1,4-benzoquinona com 96% de rendimento (esquema 5.2).

Esquema 5.2:



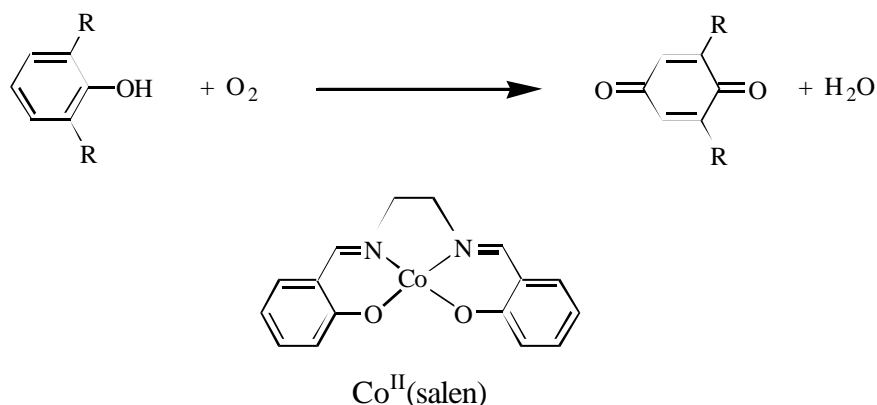
O próprio fenol pode ser oxidado selectivamente a 1,4-benzoquinona por reacção com o oxigénio molecular à pressão de 70 bar em acetonitrilo, a 40°C e na presença de quantidades catalíticas de CuCl ou CuCl_2 . Para uma conversão de 93%, foi obtida uma selectividade de 80% para a 1,4-benzoquinona.⁹ A oxidação de fenol catalisada pelo catalisador Cu^{I} -piridina em metanol deu origem ao éster monometílico do ácido *cis,cis*-mucónico por clivagem oxidativa do anel aromático e que envolve o catécol e a *o*-benzoquinona como intermediários (esquema 5.3).¹⁰⁻¹³

Esquema 5.3:



A oxidação de fenóis alquilsubstituídos também pode ser realizada em clorofórmio ou metanol na presença de catalisadores do tipo $[Co^{II}(\text{salen})]$. As *p*-benzoquinonas correspondentes são obtidas com bons rendimentos (esquema 5.4). A reactividade dos fenóis em relação às reacções de oxidação catalisadas por complexos do tipo $[Co^{II}(\text{salen})]$ aumenta significativamente com o número de substituintes alquilo e outros grupos dadores de electrões. Os fenóis dissustituídos por grupos alquilo são oxidados com relativa facilidade, mas os fenóis monossustituídos apresentam reactividade moderada. O fenol é oxidado com alguma dificuldade. A dimetilformamida parece ser um bom solvente para estas reacções, apresentando boa selectividade para a formação de *p*-benzoquinona. Por exemplo, 2,3,5-trimetilfenol é oxidado a trimetil-*p*-benzoquinona com 94% de selectividade, sendo quase nula a oxidação na posição *orto* livre.⁷

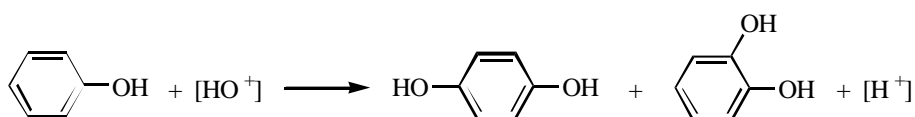
Esquema 5.4:



Foram publicados vários métodos para a hidroxilação de fenol a uma mistura de hidroquinona e catecol (1:2) usando peróxido de hidrogénio na presença de catalisadores

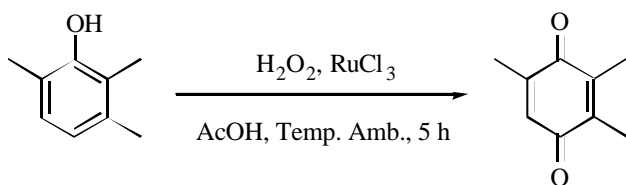
ácidos, como HClO_4 e HF .¹⁴⁻¹⁶ O facto de se usar um excesso de fenol (10-30% de conversão) para obtenção de selectividades elevadas é uma característica comum a estes processos. Estas reacções envolvem funcionalização do anel aromático pelo catião hidroxilo (esquema 5.5). O fenol também pode ser hidroxilado pelo peróxido de hidrogénio na presença de catalisadores metálicos, como cobre(II),¹⁷ crómio(III),¹⁷ cobalto(II)¹⁸ e ferrocenos¹⁹ para dar hidroquinona e catecol (2:1). O catecol apresenta grande importância industrial, uma vez que é muito usado como intermediário na produção de produtos farmacêuticos, agro-químicos, fragrâncias e aromas, enquanto a hidroquinona tem um uso mais restrito na indústria fotográfica.

Esquema 5.5:



No início da década de 80, foi publicado um estudo bastante detalhado sobre a oxidação catalítica de fenóis pelo peróxido de hidrogénio.²⁰ A oxidação de 2,3,6-trimetilfenol deu origem à correspondente trimetil-*p*-benzoquinona, importante intermediário na síntese industrial de tocoferol. Dos catalisadores ensaiados (FeCl_2 , FeCl_3 , RuCl_3 , CuCl , CuCl_2 , ZnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , entre muitos outros), o RuCl_3 deu origem aos melhores resultados para 2 equivalentes de H_2O_2 , com 90% de rendimento e 99% de conversão no caso da reacção descrita pelo esquema 5.6. Aparentemente, a oxidação dá-se através da hidroxilação da posição 4 do fenol, apesar de os autores não terem observado a sua formação ao longo das 5 horas de reacção.

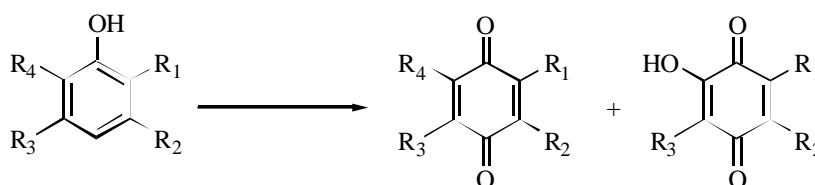
Esquema 5.6:



Nos anos 90 surgiu uma nova e muito promissora família de catalisadores²¹⁻²³ para aplicação em transformações oxidativas, os óxidos de rénio, CH_3ReO_3 , ReO_3 ou Re_2O_7 .

Recentemente, foi descrito o uso de MTO (CH_3ReO_3 , metiltrioxorénio) na oxidação de fenóis pelo peróxido de hidrogénio a 83% em ácido acético (esquema 5.7). As conversões obtidas por Adam neste sistema são bastante elevadas, assim como os rendimentos nas correspondentes *p*-benzoquinonas. Segundo os autores deste trabalho, as hidroxi-*p*-benzoquinonas obtidas nos casos em que $\text{R}_4 = \text{H}$ não são fruto da oxidação posterior das quinonas obtidas e não foi detectada a formação de dímeros.²⁴ Adam propõe um mecanismo para estas reacções, no qual sugere a formação de um epóxido como primeiro passo para a oxidação dos fenóis substituídos.

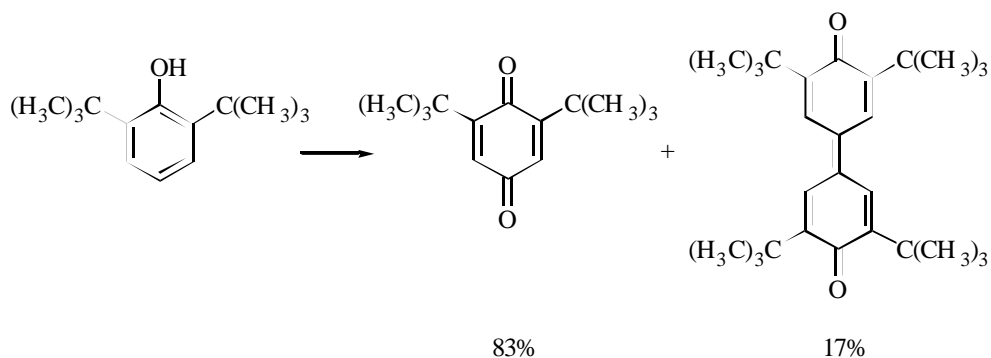
Esquema 5.7:



5.2. Oxidação de fenóis na presença de polioxometalatos

A oxidação de fenóis na presença de polioxometalatos foi estudada por vários grupos. Pope publicou em 1989 os resultados obtidos no seu grupo na oxidação de vários fenóis pelo oxigénio à temperatura e pressão ambientes na presença de $[\text{SiW}_{11}\text{MnO}_{39}]^{6-}$ em tolueno com brometo de tetra-heptilamónio como agente de transferência de fase. Nestas condições, fenol, 2,6-dimetilfenol ou 2,4,6-trimetilfenol não sofreram oxidação. Por outro lado, 2,6-di-*t*-butilfenol foi totalmente convertido na correspondente benzoquinona com formação do dímero como produto secundário, esquema 5.8.²⁵

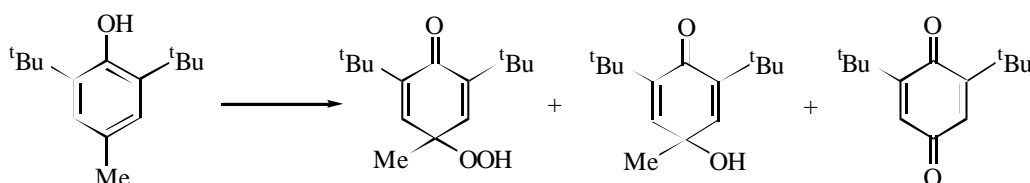
Esquema 5.8:



Na última década, foram publicados alguns estudos sobre oxidação de fenóis às correspondentes benzoquinonas substituídas, catalisada por heteropoliácidos.²⁶⁻³² Um dos sistemas desenvolvidos é constituído por peróxido de hidrogénio a 60% e ácido acético como solvente, em ambiente de azoto, a 30°C. Tanto $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ como $\text{H}_4\text{SiM}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W) funcionaram muito bem como catalisadores para a oxidação de fenóis às correspondentes *p*-benzoquinonas, em meio ácido.^{26,27} A conversão de 2,3,6-trimetilfenol e de 2,3,5-trimetilfenol deu origem à correspondente trimetil-*p*-benzoquinona com bons rendimentos. Dos quatro heteropoliácidos testados, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ deu origem aos melhores resultados. Os fenóis di e monossustituídos também foram oxidados nas mesmas condições, mas as quinonas foram obtidas com melhores rendimentos no caso dos primeiros. O próprio fenol deu origem apenas a quantidades vestigiais de *p*-benzoquinona.

No caso da oxidação de 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, após cinco horas de reacção em presença de $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{H}_4\text{SiM}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W), a 2,6-di-*t*-butil-4-hidroperoxi-4-metil-2,5-ciclo-hexadienona foi obtida como produto principal, a par da 2,6-di-*t*-butil-4-hidroxi-4-metil-2,5-ciclo-hexadienona e da 2,6-di-*t*-butil-1,4-benzoquinona (esquema 5.9). Ficou provado, neste trabalho, que a 2,6-di-*t*-butil-4-hidroperoxi-4-metil-2,5-ciclo-hexadienona constitui um intermediário na oxidação de fenóis *p*-substituídos a benzoquinonas.²⁷ O mesmo grupo referiu, mais tarde, a oxidação de vários fenóis *p*-substituídos com um sistema diferente, baseado nos mesmos heteropoliácidos, mas com hidroperóxido de *t*-butilo como oxidante.²⁸

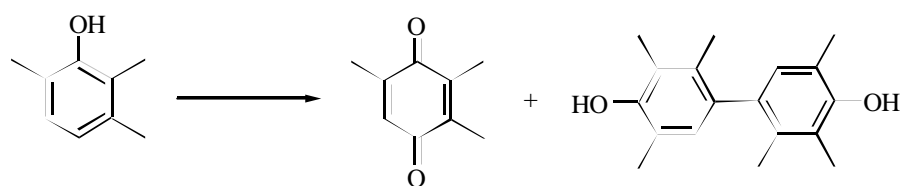
Esquema 5.9:



Os chamados heteropoliácidos mistos de fórmula geral $\text{H}_{3+n}\text{PM}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$, em que um ou mais átomos de tungsténio(VI) ou molibdénio(VI) são substituídos (por vanádio, principalmente), começaram a ser usados em fase líquida na oxidação de vários substratos há perto de 20 anos.³³ Na oxidação de 2,3,6-trimetilfenol pelo O_2 na presença de $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$ (HPA-*n*, $n = 2, 4, 6$) em ácido acético- H_2O , Kozhevnikov^{30,31} obteve

como produto principal a trimetil-*p*-benzoquinona (86% para HPA-4 em ácido acético-H₂O 95:5), com 100% de conversão do substrato e 2,2',3,3',6,6'-hexametil-4,4'-bifenol como produto secundário, esquema 5.10. O aumento da quantidade de água levou à diminuição da selectividade para a benzoquinona. Com outros solventes, como metanol, acetonitrilo, acetona, diclorometano ou clorofórmio, o rendimento não ultrapassou os 4% em trimetil-*p*-benzoquinona na presença de HPA-4. Ficou demonstrado que a espécie cataliticamente activa é o ião VO₂⁺, fruto da dissociação parcial de HPA-n.

Esquema 5.10:



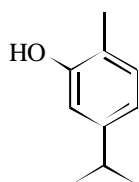
Por outro lado, num artigo do mesmo ano, Neumann descreveu a oxidação de 2,3,5-trimetilfenol pelo O₂ na presença de H₅PMo₁₀V₂O₄₀ a 73% de trimetil-*p*-benzoquinona em *n*-hexanol, etanol, *n*-propanol ou *n*-butanol, para 75% de conversão.²⁹ Os fenóis 2,6-substituídos sofreram dimerização às difenoquinonas, como já tinha sido referido por Kozhevnikov.³¹ Num artigo mais recente e numa abordagem diferente, este autor propõe a realização da mesma reacção num sistema bifásico constituído pela fase aquosa (onde está dissolvido o catalisador) e um solvente orgânico, imiscível em água, que dissolva facilmente o substrato e a benzoquinona (benzeno, tolueno, 1,2-dicloroetano), de forma a facilitar a separação do produto da reacção e a reciclagem do catalisador. No entanto, é necessário adicionar outro solvente que transfira o 2,3,5-trimetilfenol para a fase aquosa, sendo o ácido acético o que deu origem aos melhores resultados (100% de conversão e 84% de selectividade para a trimetil-*p*-benzoquinona na presença de HPA-4 a 50°C).

Ishii usou o polioxometalato NPVMO³⁴ (cuja composição média será aproximadamente (NH₄)₅H₆PV₈Mo₄O₄₀)³⁵ suportado em carvão activado na oxidação de fenóis e hidroquinonas pelo oxigénio. Na oxidação de 2,3,6-trimetilfenol em ácido acético-H₂O, Ishii obteve como produto principal a trimetil-*p*-benzoquinona e 2,2',3,3',6,6'-hexametil-4,4'-bifenol como produto minoritário, esquema 5.10.

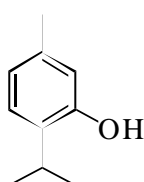
5.3. Resultados e discussão

Normalmente, a oxidação de fenóis pelo peróxido de hidrogénio e catalisada por complexos metálicos é efectuada na presença de um solvente polar, de forma a superar os problemas de solubilidade do catalisador, do substrato e do peróxido de hidrogénio. Não obstante algumas citações na literatura, solventes como a acetona, o metanol e mesmo a água, não têm tido grande utilização. A acetona, por exemplo, poderá formar peróxidos explosivos nas condições reaccionais empregues,³⁶ enquanto que o metanol poderá, ele próprio, sofrer oxidação.³⁷

Sabendo da importância da conversão selectiva de fenóis em *orto*- e *para*-quinonas em condições suaves, achámos que seria interessante testar o sistema desenvolvido para a epoxidação de alkenos e a hidroxilação de alcanos na transformação de fenóis. Tanto quanto nos é possível saber, o trabalho do nosso grupo é o único publicado sobre a oxidação catalítica de carvacrol (**5.1**) e timol (**5.2**), dois monoterpénos aromáticos.³⁸⁻⁴⁰ Os resultados observados nas reacções de oxidação de (**5.1**) e (**5.2**) pelo peróxido de hidrogénio quando catalisadas por polioxometalatos é completamente distinto do verificado nas reacções catalisadas pelas Mn(III) porfirinas.



(5.1)



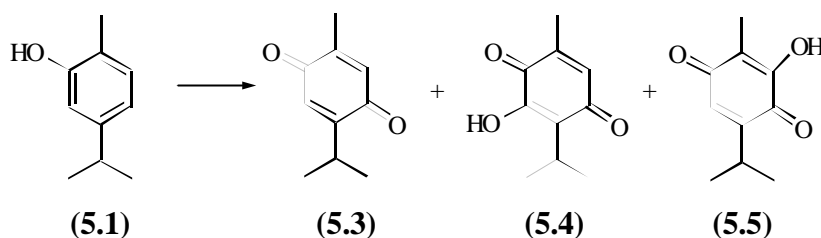
(5.2)

Nas reacções de oxidação de (**5.1**) e (**5.2**) pelo H_2O_2 catalisadas por PW_{11} , PW_{11}Co , PW_{11}Fe , PW_{11}Ni e PW_{11}Mn , assistimos à formação de mais do que um produto da reacção, quando esta foi efectuada à temperatura de refluxo do acetonitrilo. Quando tentámos realizar a oxidação de carvacrol à temperatura ambiente, não observámos a formação de qualquer produto por cromatografia gasosa, mesmo ao fim de 75 horas. Do mesmo modo, não houve formação de qualquer produto de oxidação de carvacrol quando usámos peróxido de hidrogénio previamente diluído em acetonitrilo, em condições análogas às usadas na catálise com as metaloporfirinas.

Na oxidação de carvacrol (**5.1**) foi-nos possível isolar 3 compostos por cromatografia

em camada fina e identificá-los por RMN como timoquinona ou 2-isopropil-5-metil-1,4-benzoquinona (**5.3**), 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona (**5.4**) e 2-hidroxi-6-isopropil-3-metil-1,4-benzoquinona (**5.5**) (esquema 5.11).

Esquema 5.11:



Como se pode ver na tabela 5.1 e na figura 5.1, a conversão de carvacrol decresce no sentido $PW_{11}Ni > PW_{11} > PW_{11}Mn > PW_{11}Fe > PW_{11}Co$. Os dois últimos heteropolianiões, $PW_{11}Fe$ e $PW_{11}Co$, sendo os menos activos, deram origem apenas a estes três compostos, enquanto os mais activos e, talvez por isso, menos selectivos, $PW_{11}Ni$, PW_{11} e $PW_{11}Mn$, originaram a formação de outros produtos minoritários que não nos foi possível isolar, por se encontrarem em quantidades muito pequenas.

Tabela 5.1. Oxidação de carvacrol (**5.1**) pelo H_2O_2 a 30% na presença de vários POM ^(a)

| HPA | mmol | Tempo (h) | Conversão (%) | Selectividade (%) | | |
|-------------|-------|--------------|------------------|-------------------|----------------|----------------|
| | | | | (5.3) | (5.4) | (5.5) |
| $PW_{11}Ni$ | 0.042 | 6 | 57 | 12 | 28 | 33 |
| PW_{11} | 0.034 | 6 | 46 | 13 | 35 | 43 |
| $PW_{11}Mn$ | 0.037 | 8 | 42 | 31 | 24 | 29 |
| $PW_{11}Fe$ | 0.040 | 8 | 40 | 32 | 30 | 38 |
| $PW_{11}Co$ | 0.047 | 6 | 24 | 25 | 33 | 42 |

(a) Condições: 6,5 mmol de carvacrol; 0,03-0,05 mmol HPA; 19,6 mmol de 30% H_2O_2 ; 10 ml de acetonitrilo.

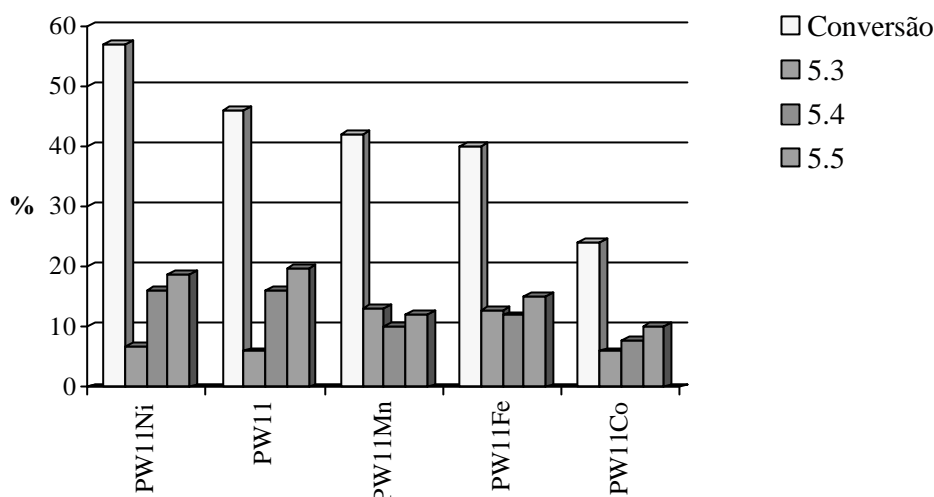


Figura 5.1. Oxidação de carvacrol (**5.1**) pelo H_2O_2 a 30% na presença de vários POM, nas condições da tabela 5.1.

Na oxidação de timol (**5.2**) observámos a formação de 4 compostos por cromatografia gasosa (esquema 5.12). Por comparação dos espectros de massa e pelos tempos de retenção, chegámos à conclusão que três deles eram as já referidas timoquinona ou 2-isopropil-5-metil-1,4-benzoquinona (**5.3**), 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona (**5.4**) e 2-hidroxi-6-isopropil-3-metil-1,4-benzoquinona (**5.5**). O composto cuja identidade desconhecíamos apresentava, no entanto, o mesmo valor de m/z 180 que o registado para (**5.4**) e (**5.5**). Para isolar o isómero (**5.6**), procedemos à purificação das misturas reaccionais por cromatografia em coluna e por cromatografia em camada fina. No entanto, só foi possível obter o composto (**5.6**) numa mistura com (**5.4**), sendo possível obter um espectro de RMN de ^1H da mistura.

Esquema 5.12:

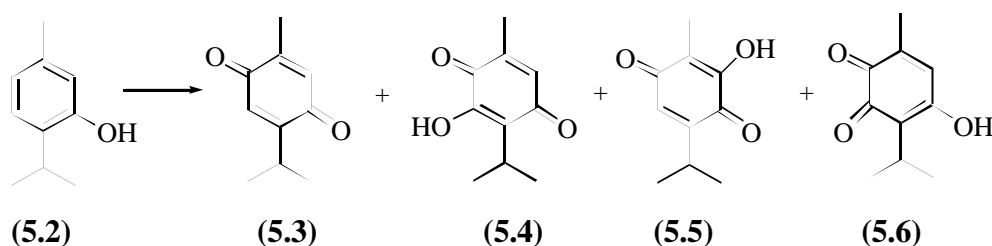
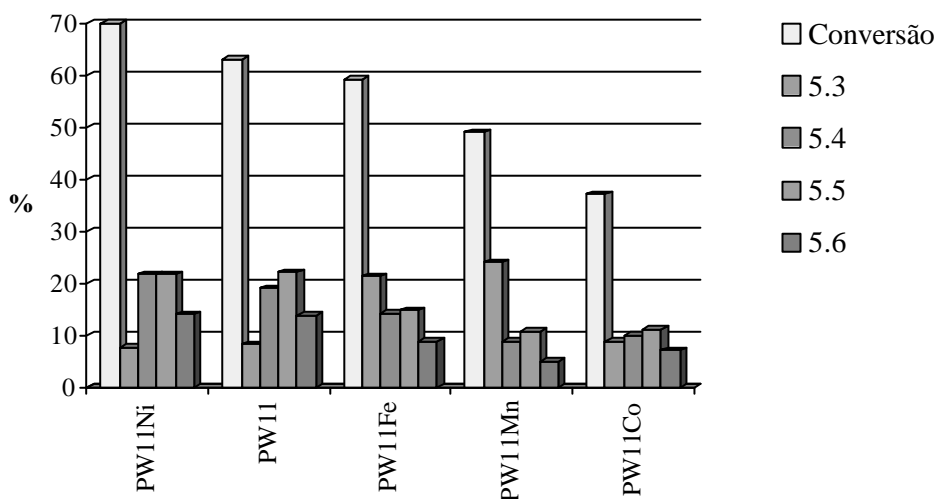


Tabela 5.2. Oxidação de timol (**5.2**) pelo H_2O_2 a 30% na presença de vários POM ^(a)

| HPA | mmol | Tempo (h) | Conversão (%) | Selectividade (%) | | | |
|---------------------|----------------------|--------------|------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | (5.3) | (5.4) | (5.5) | (5.6) |
| PW ₁₁ Ni | 0.029 | 6 | 70 | 11 | 31 | 31 | 20 |
| PW ₁₁ | 0.032 | 6 | 63 | 13 | 30 | 35 | 22 |
| PW ₁₁ Fe | 0.026 | 7 | 59 | 36 | 24 | 25 | 15 |
| PW ₁₁ Mn | 0.027 | 6 | 49 | 49 | 18 | 22 | 10 |
| PW ₁₁ Co | 0.026 | 6 | 37 | 24 | 27 | 30 | 19 |
| Sem HPA | | 6 | 4 | 100 | --- | --- | --- |
| PW ₁₁ Ni | 0.029 ^(b) | 6 | 0 | --- | --- | --- | --- |

(a) Condições: 2,7-2,9 mmol de timol; 0,03 mmol HPA; 19,6 mmol de 30% H_2O_2 ; 10 ml de acetonitrilo; 6-7 horas em refluxo; (b) reacção realizada sem H_2O_2 .

Como se pode ver na tabela 5.2 e na figura 5.2, a conversão de timol (**5.2**) decresce no sentido $\text{PW}_{11}\text{Ni} > \text{PW}_{11} > \text{PW}_{11}\text{Fe} > \text{PW}_{11}\text{Mn} > \text{PW}_{11}\text{Co}$. O heteropolianião mais activo, PW_{11}Ni , originou a formação de outros produtos minoritários que não isolámos, por se encontrarem em quantidades vestigiais.

**Figura 5.2.** Oxidação de timol (**5.2**) pelo H_2O_2 a 30% na presença de vários POM, nas condições da tabela 5.2.

Na figura 5.3 pode ver-se que, na reacção de oxidação de timol (**5.2**) pelo H_2O_2 na presença de PW_{11}Fe , a timoquinona (**5.3**) é sempre maioritária, desde a primeira injeccção (1 hora) até ao final da reacção (7 horas), altura em que duas injeccções consecutivas deram

origem a uma variação de conversão inferior a 1%. Aparentemente, (5.4) e (5.5) não se formam por hidroxilação da timoquinona (5.3), uma vez que (5.4) e (5.5) estão presentes desde a primeira hora de reacção e o seu ligeiro aumento ao longo da reacção não se dá à custa de um decréscimo de (5.3).

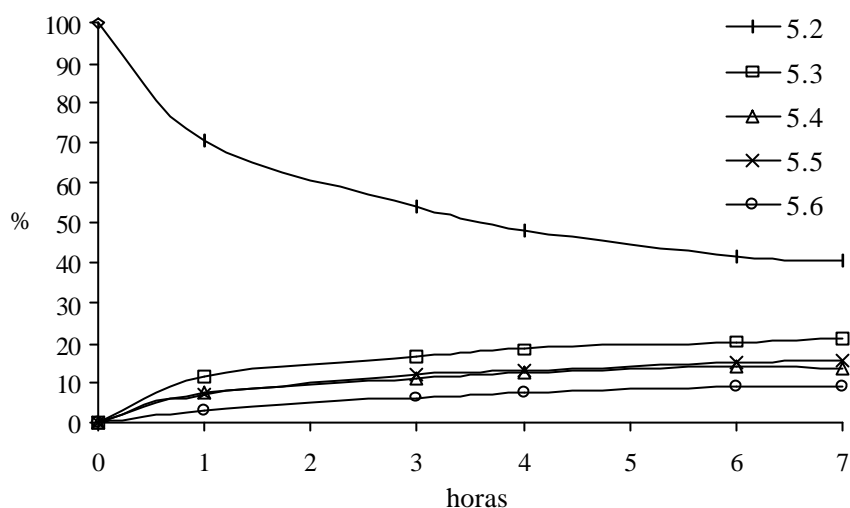


Figura 5.3. Evolução da reacção de oxidação de timol (5.2) pelo H_2O_2 na presença de PW_{11}Fe ao longo do tempo.

Contrariamente ao verificado nas reacções catalisadas pelos heteropolitungstatos, o único produto detectado por cromatografia gasosa e identificado nas reacções de oxidação dos substratos (5.1) e (5.2) na presença de $\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}$, $\text{Mn}(\beta\text{-NO}_2\text{TDCPP})\text{Cl}$, $\text{Mn}(\text{TF}_5\text{PP})\text{Cl}$ e $\text{Mn}(\beta\text{-NO}_2\text{TF}_5\text{PP})\text{Cl}$ à temperatura ambiente foi a timoquinona (5.3).³⁸

As reacções de oxidação de fenol pelo peróxido de hidrogénio que efectuámos na presença de PW_{11}Co , PW_{11} e PW_{11}Mn em refluxo em acetonitrilo, não deram origem a qualquer produto detectável por GC e/ou GC-MS ao fim de 6 horas. As reacções efectuadas em presença de PW_{11}Ni e PW_{11}Fe deram origem a quantidades vestigiais de *p*-benzoquinona.

Atendendo à falta de selectividade evidenciada nas reacções catalisadas por PW_{11} , PW_{11}Co , PW_{11}Fe , PW_{11}Ni e PW_{11}Mn , no que diz respeito à oxidação de carvacrol e timol, não explorámos mais este tipo de reacções, nem avaliámos a reactividade de outros substratos fenólicos, à excepção do fenol. Uma vez que nas reacções catalisadas por metaloporfirinas o único produto obtido foi normalmente a 1,4-benzoquinona, será

interessante no futuro testar a actividade catalítica da associação metaloporfirinas/polioxometalatos que estamos a desenvolver actualmente no nosso grupo.

5.4. Referências

1. R.W. Fischer, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), VCH, Weinheim, 1996, volume 1, página 430.
2. M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, 1990, página 163.
3. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4ª edição, Wiley, Nova Iorque, 1992, página 1171.
4. S. Yamaguchi, M. Inoue, S. Enomoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 2884.
5. G.M.S.R.O. Rocha, Tese de Doutorado, Aveiro, 1996 e referências aí citadas.
6. W. Adam, P.A. Ganeshpure, *Synthesis*, **1993**, 280.
7. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, Nova Iorque, 1981, capítulo 12.
8. W. Brenner, Ger. Patent 2,221,624 (1972) Hoffmann-La Roche
9. E.L. Reilly, Br. Patent 1,511,813 (1978) Du Pont
10. M.M. Rogic, T.R. Demmin, W.B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7441.
11. J. Tsuji, H. Takayanagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7349.
12. J. Tsuji, H. Takayanagi, I. Sakai, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1245.
13. J. Tsuji, H. Takayanagi, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1365.
14. C. Skopalik, K. Bauer, R. Moeleken, Ger. Patent 2,138,735, 1973, Haarmann and Reimer.
15. E.P. Bost, M. Constantini, M. Jonffret, G. Lartigan, Ger. Patent 2,332,747, 1974, Rhône-Poulenc.
16. H. Seifert, H. Waldmann, W. Schwerdtel, W. Swodenk, Ger. Patent 2,410,758, 1975, Bayer.
17. Br. Patent 1,332,420, 1973, Mitsubishi.
18. P. Maggioni, Ger. Patent 2,341,743, 1974, Brichima.
19. P. Maggioni, Ger. Patent 2,407,398, 1974, Brichima.

20. S. Ito, K. Aihara, M. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5249.
21. W.A. Herrmann, R.W. Fischer, D.W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1638.
22. W.A. Herrmann, J.J. Haider, R.W. Fischer, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 138, 115.
23. W. Adam, W.A. Herrmann, C.R. Saha-Möller, M. Shimizu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, 97, 15.
24. W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Moller, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 8281.
25. D.E. Katsoulis, M.T. Pope, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1483.
26. M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 471.
27. M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, Y. Watanabe, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 1835.
28. M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, Y. Watanabe, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 2583.
29. M. Lissel, H.J. in de Wal, R. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 1795.
30. O.A. Kholdeeva, A.V. Golovin, I.V. Kozhevnikov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1992**, 46, 107.
31. O.A. Kholdeeva, A.V. Golovin, R.I. Maksimovskaya, I.V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 75, 235.
32. I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. van Bekkum, *J. Chem. Res. (S)*, **1996**, 238.
33. R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**, 47, 317.
34. S. Fujibayashi, K. Nakayama, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Chem. Lett.*, **1994**, 1345.
35. S. Fujibayashi, K. Nakayama, M. Hamamoto, S. Sakagushi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 110, 105.
36. Y. Ogata, Y. Sawaki, *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, W.J. Mijs, C.R.H.I. De Longe (Eds.), Plenum, Nova Iorque, 1986, página 839.
37. G. Barak, J. Dakka, Y. Sasson, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3553.
38. R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 41.

39. Mário M.Q. Simões, Ana M.V. Cavaleiro, José A.S. Cavaleiro, Robert A.W. Johnstone, *2º Encontro Nacional de Química Orgânica da Sociedade Portuguesa de Química*, Oeiras, Setembro de 1997, P67.
40. Isabel C.M.S. Santos, Rosália R.L. Martins, Maria M.M.S. Pereira, Mário M.Q. Simões, Maria G.P.M.S. Neves, Ana M.V. Cavaleiro, Artur Silva, José A.S. Cavaleiro, *4º Encontro da Divisão de Catálise da Sociedade Portuguesa de Química*, Aveiro, Maio de 1999, P20.

6. Conclusões

O objectivo do estudo apresentado nesta dissertação era basicamente o desenvolvimento dum sistema catalítico eficiente que possibilitasse a utilização de peróxido de hidrogénio na oxidação de compostos orgânicos. No trabalho desenvolvido foram estudadas as potencialidades catalíticas de vários heteropolitungstatos de tipo Keggin na oxidação de diversos substratos orgânicos. Os substratos seleccionados permitiram-nos avaliar as potencialidades deste tipo de catalisadores inorgânicos na epoxidação de alkenos, na oxidação de alquilbenzenos, compostos fenólicos e alcanos pelo peróxido de hidrogénio num sistema homogéneo.

Embora tenhamos apresentado conclusões parciais na discussão de resultados elaborada ao longo dos capítulos anteriores, neste capítulo pretendemos fazer um exercício comparativo, tentando sintetizar os resultados obtidos (figuras 6.1 a 6.4). Deste modo, esperamos que seja mais fácil e rápida a percepção das potencialidades dos catalisadores testados no que se refere à conversão máxima obtida e, acima de tudo, à selectividade obtida em cada caso, relacionada com a respectiva conversão e dependente do heteropolianião usado.

Como vimos no capítulo dois e de um modo geral, o heteropolitungstato PW_{11} mostrou ser, nas condições testadas, o catalisador mais activo em reacções de epoxidação de alkenos. Mesmo quando $PW_{11}Ni$ ou $HDTMABW_{11}Mn$ deram origem a percentagens de conversão superiores às obtidas para PW_{11} , este foi o segundo em termos de conversão comparativa no final da reacção (figura 6.1).

Nas reacções de oxidação de alcanos, $PW_{11}Fe$ foi, invariavelmente, o catalisador

mais activo nas condições descritas no capítulo três. As percentagens de conversão de ciclo-hexano obtidas com $PW_{11}Fe$ e, acima de tudo, a selectividade evidenciada para o hidroperóxido de ciclo-hexilo, são indicadores de um sistema promissor na oxidação de outros alcanos. Este catalisador parece ser, à partida, o que apresenta maiores potencialidades de vir a ser aplicado a um conjunto de alcanos cíclicos e lineares, de modo a obter os correspondentes álcoois, cetonas e/ou hidroperóxidos com bons rendimentos.

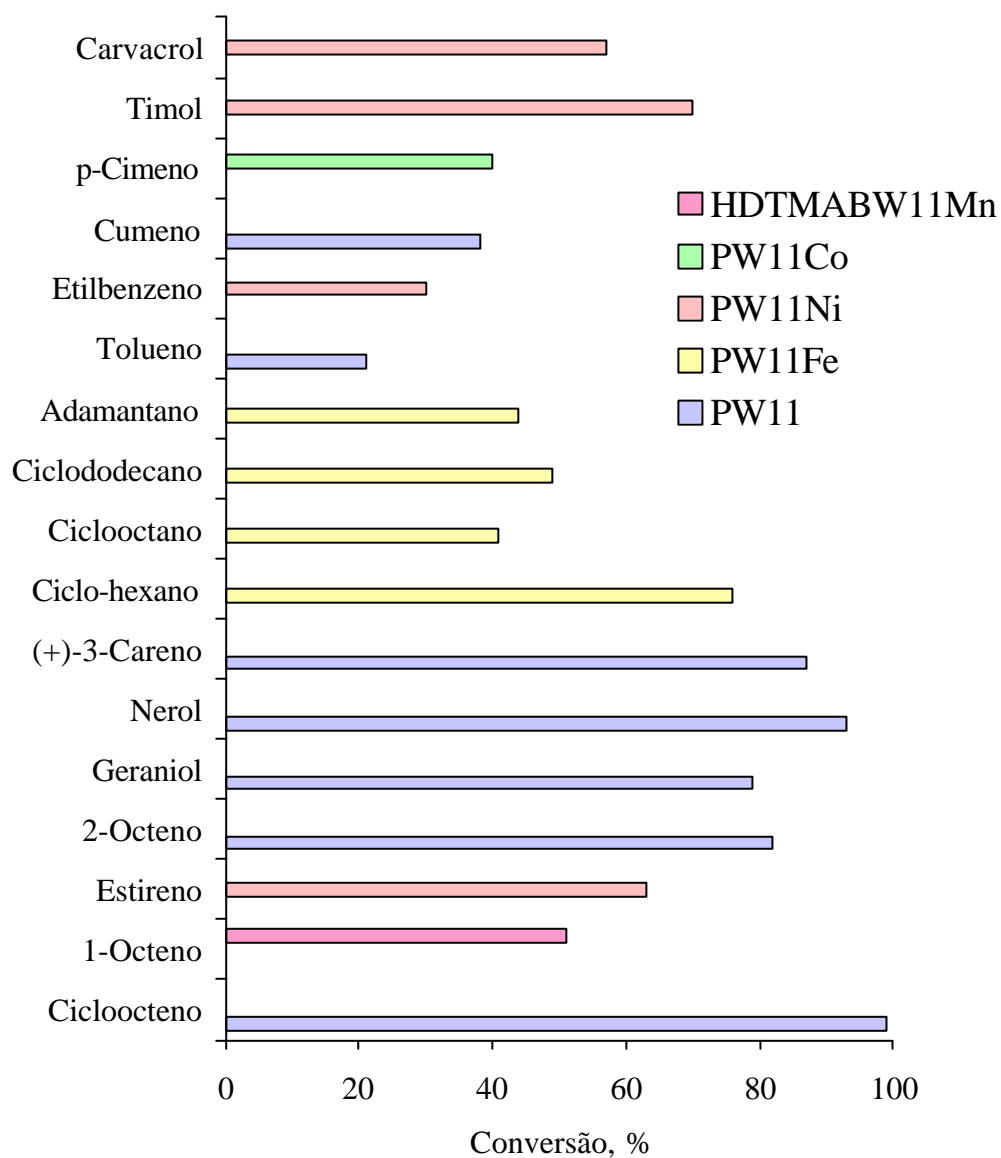


Figura 6.1. Relação entre os melhores valores de conversão obtidos para cada substrato estudado e o heteropolitungstato correspondente.

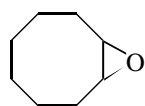
As percentagens de conversão de qualquer dos alquilbenzenos testados foram sempre inferiores a 40% ao fim de 24 horas em refluxo. PW_{11} deu origem às conversões mais elevadas nas reacções de oxidação de tolueno e de cumeno, enquanto $PW_{11}Ni$ e $PW_{11}Co$ deram origem à melhor conversão de etilbenzeno e de *p*-cimeno, respectivamente.

$PW_{11}Ni$ foi o catalisador mais activo nas reacções de oxidação de carvacrol e timol embora, tal como os outros catalisadores testados, não tenha evidenciado qualquer tipo de selectividade para um dos compostos obtidos (figura 6.1).

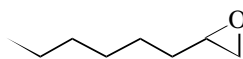
6.1. Oxidação de alcenos

As reacções de epoxidação de alcenos cíclicos (*cis*-cicloocteno e (+)-3-careno) realizadas em presença de PW_{11} deram origem respectivamente aos epóxidos (2.2) e (2.16) com 100% de selectividade, para conversões elevadas.

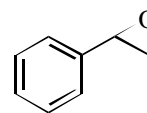
Por outro lado, as reacções de epoxidação de alcenos terminais (1-octeno e estireno) realizadas em presença de PW_{11} deram origem respectivamente aos epóxidos (2.5) e (2.9), mas a selectividade para o epóxido e a conversão foram baixas.



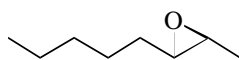
(2.2)



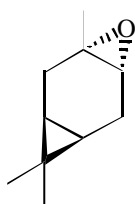
(2.5)



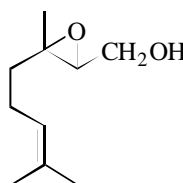
(2.9)



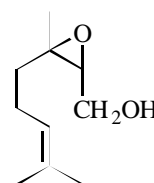
(2.14)



(2.16)



(2.21)



(2.23)

As reacções de epoxidação de 2-octeno, geraniol e nerol (alcenos lineares não terminais) deram origem aos epóxidos (2.14), (2.21) e (2.23), respectivamente, na presença de $PW_{11}Mn$, embora os valores de conversão obtidos com este heteropolitungstato não tenham sido muito elevados (figura 6.2).

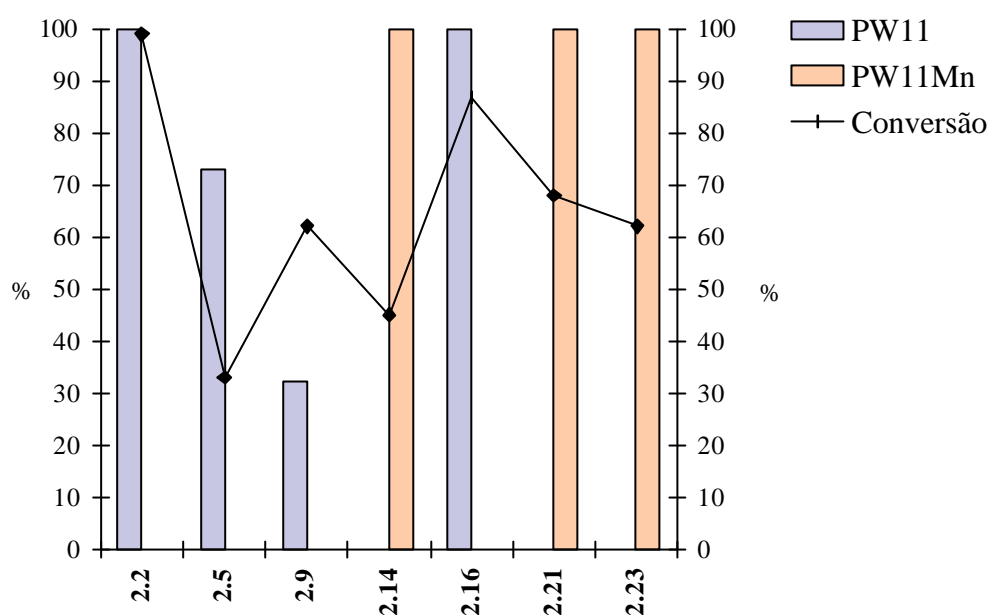
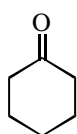


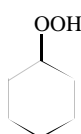
Figura 6.2. Representação gráfica da relação entre a selectividade mais elevada obtida para os epóxidos (2.2), (2.5), (2.9), (2.14), (2.16), (2.21) e (2.23) e o heteropolitungstato usado, confrontada com o valor de conversão obtido na oxidação de vários alcenos em presença do mesmo heteropolitungstato.

6.2. Oxidação de alcanos

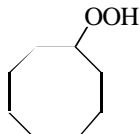
Nas reacções de oxidação de alcanos, $PW_{11}Fe$ foi sempre o catalisador mais activo e que evidenciou maior selectividade para os hidroperóxidos (3.4) e (3.8) e para a ciclododecanona (3.11). A selectividade evidenciada para o hidroperóxido de ciclo-hexilo (3.4) foi acompanhada por uma conversão de ciclo-hexano superior a 70%, facto que poderá ser extremamente importante do ponto de vista industrial. $PW_{11}Ni$, por seu lado, deu origem apenas a ciclo-hexanol (3.2) e a ciclo-hexanona (3.3), com 80% de selectividade para (3.3), mas apenas com 20 % de conversão (figura 6.3).



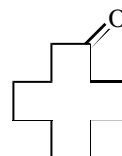
(3.3)



(3.4)



(3.8)



(3.11)

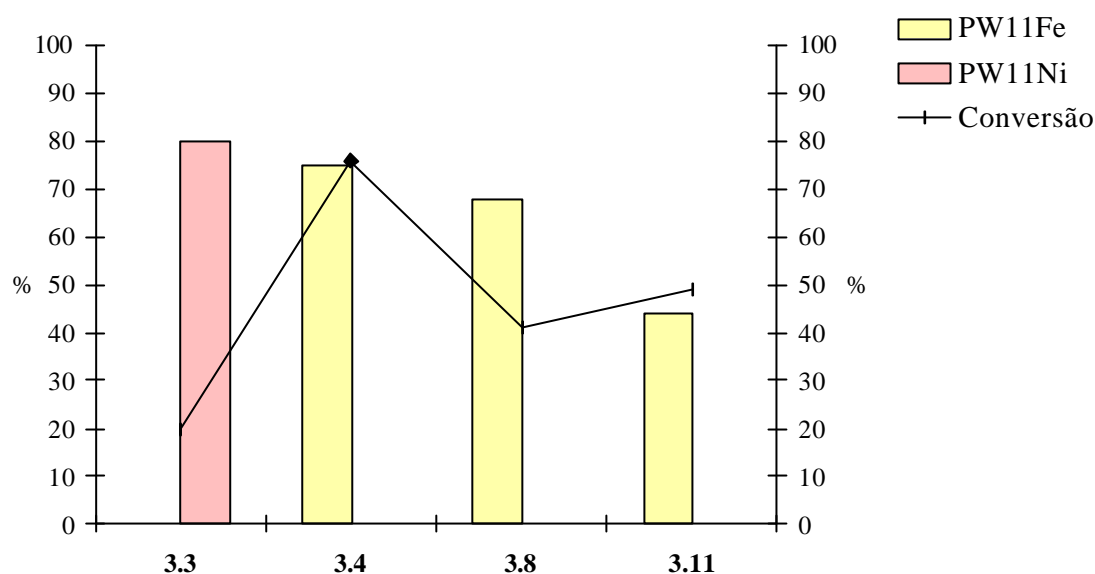


Figura 6.3. Representação gráfica da relação entre a selectividade mais elevada obtida para os compostos (3.3), (3.4), (3.8) e (3.11) e o heteropolitungstato usado, confrontada com o valor de conversão obtido na oxidação de vários alcanos em presença do mesmo heteropolitungstato.

6.3. Oxidação de alquilbenzenos

PW₁₁Ni, PW₁₁Co e PW₁₁ mostraram-se bastante selectivos na oxidação da ligação C-H primária do tolueno, dando origem ao benzaldeído (4.2) com 100% de selectividade. Na figura 6.4 representámos apenas o resultado obtido com PW₁₁, por ter sido o que evidenciou conversão mais elevada. A ligação C-H benzílica secundária do etilbenzeno foi a ligação mais reactiva, dando preferencialmente origem à acetofenona (4.8). PW₁₁ evidenciou mesmo 100% de selectividade para este composto na oxidação de etilbenzeno nas condições testadas. Nos casos de cumeno e *p*-cimeno, a ligação C-H terciária foi a mais reactiva e os hidroperóxidos (4.12) e (4.18) foram sempre maioritários. A selectividade mais elevada para os hidroperóxidos referidos registou-se na presença de PW₁₁Ni na oxidação de cumeno e de PW₁₁ na oxidação de *p*-cimeno.

Os estudos realizados parecem indicar a seguinte ordem de estabilidade dos catalisadores, nas condições experimentais usadas: PW₁₁Co, PW₁₁Cu, PW₁₁Mn, PW₁₁Fe, PW₁₁Ni e PW₁₁, sendo os três primeiros aparentemente estáveis.

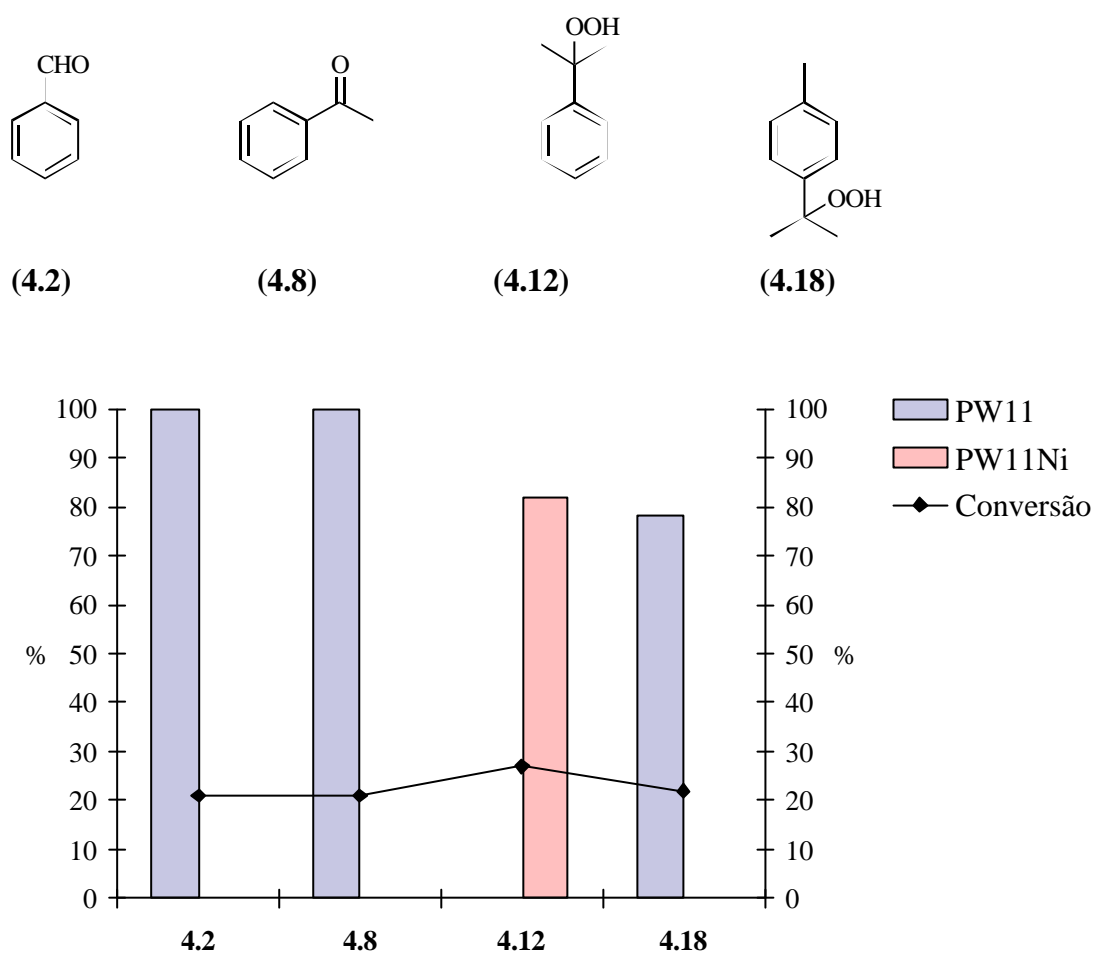


Figura 6.4. Representação gráfica da relação entre a selectividade mais elevada obtida para os compostos (4.2), (4.8), (4.12) e (4.18) e o heteropolitungstato usado, confrontada com o valor de conversão obtido na oxidação de vários alquilbenzenos em presença do mesmo heteropolitungstato.

7. Parte experimental

7.1. Aparelhos e reagentes

Em todas as reacções estudadas, a formação dos produtos foi controlada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC) ou com acoplamento a uma unidade de espectrometria de massa (GC-MS). Os aparelhos usados foram os cromatógrafos de gás Carlo Erba 6130, Varian modelo 3400CX e Varian modelo 3350 equipados com detectores de ionização de chama e um cromatógrafo de gás Hewlett Packard, série II, acoplado a um detector de massa Hewlett Packard MSD, série 5970. Os produtos foram identificados por comparação do seu espectro de massa com a base de dados do equipamento (Wiley 275). O gás arrastador usado em GC foi sempre hidrogénio (55 cm/s) e em GC-MS foi sempre hélio (35 cm/s). A quantificação dos picos cromatográficos baseou-se nas áreas de integração dos cromatogramas. Foram usadas colunas capilares com as seguintes características: coluna capilar de fase líquida DB-5, marca J&W; coluna capilar de fase líquida SPB-5, marca Supelco; coluna capilar de fase líquida SPB-1, marca Supelco (todas com 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de espessura de filme).

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de protão (^1H) e de carbono (^{13}C) foram obtidos num espectrómetro de ressonância magnética nuclear Bruker AMX 300 a 300,13 e 75,47 MHz, respectivamente. O solvente utilizado foi o CDCl_3 com tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os desvios químicos (δ) são expressos em

ppm relativamente ao TMS.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P foram obtidos num espectrómetro de ressonância magnética nuclear Bruker AMX 300 a 121 MHz. Os desvios químicos (δ) são expressos em ppm relativamente a uma solução aquosa de H_3PO_4 a 85%.

O ponto de fusão (p.f.) de 1,2-epoxiciclooctano foi determinado sem correcção num aparelho Reichart Thermovar.

Na determinação de H_2O_2 no meio reaccional, uma alíquota da amostra rigorosamente pesada foi dissolvida em 150 ml de ácido sulfúrico diluído (aproximadamente 0,1N) arrefecido com gelo e de seguida titulada com uma solução de sulfato de cério de concentração rigorosa (aproximadamente 0,1N) usando ferroína como indicador.¹

Para o estudo da estabilidade dos heteropolitungstatos de fósforo, usaram-se as condições experimentais descritas nos capítulos 3 e 4. No caso do ciclo-hexano, as misturas reaccionais foram aquecidas durante 6 a 18 horas. No caso do cumeno, as misturas reaccionais foram aquecidas durante 24 horas. No final das reacções, as soluções foram arrefecidas e concentradas até à secura (num exsiccador a pressão reduzida). Todos os sólidos resultantes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (pastilhas de KBr) e de ressonância magnética nuclear de ^{31}P (amostras dissolvidas numa pequena quantidade de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$, 4:1).

Os espectros de massa de varrimento do campo magnético e tandem foram adquiridos num espectrómetro de massa VG AutospecQ (Micromass, Manchester, Reino Unido). O metano, a uma pressão de 5×10^{-4} mbar, foi o gás reagente utilizado na fonte de ionização química (CI). A temperatura na fonte foi mantida a 220°C. Os hidroperóxidos de ciclo-hexilo, de ciclooctilo, de *t*-butilo e de cumilo foram introduzidos na fonte do espectrómetro de massa utilizando um cromatógrafo de gás (Konik HRGC-3000C). A principal razão para este facto foi a necessidade de manter uma corrente iónica estável e durável. De facto, uma vez que alguns dos compostos utilizados são bastante voláteis, quando se utilizava a sonda de inserção directa na fonte, a razão sinal/ruído (S/N) dos espectros de dissociações induzidas por colisões (CA-MIKE) era bastante reduzida. Foi utilizada, no cromatógrafo de gás, uma coluna capilar do tipo DB-5 com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura de filme. Os programas de temperatura foram programados no cromatógrafo de gás de forma a que os picos fossem

eluídos com arrastamento de modo a aumentar a duração do sinal. A temperatura do forno do cromatógrafo para os hidroperóxidos de ciclo-hexilo, de ciclooctilo e de *t*-butilo iniciou-se a 40°C e subiu até 200°C à razão de 10°C/minuto; para o hidroperóxido de cumilo iniciou-se a 100°C e subiu até 220°C à razão de 5°C/minuto. O hidroperóxido de trifenilmetilo foi introduzido na fonte de CI utilizando a sonda de inserção directa. A marcação do grupo OOH com deutério foi realizada misturando a amostra com um volume igual de água deuterada. Os espectros de massa produzidos por dissociações activadas por colisões (CA-MIKE), foram adquiridos seleccionando o ião em estudo com a secção EB do espectrómetro de massa e colidindo-o com um potencial de aceleração de 8kV com árgon. O árgon foi introduzido na célula de colisões de forma a que a intensidade do ião precursor se reduzisse, aproximadamente, a 50%. Os iões resultantes da colisão foram analisados por varrimento do potencial aplicado ao segundo sector eléctrico (MIKES).² Os espectros de iões precursores foram adquiridos utilizando um varrimento ligado com a razão B^2/E a um valor fixo.^{3,4} A aquisição e tratamento dos dados foi efectuada usando o “software” VG OPUS 2.1C do espectrómetro de massa através de uma unidade de interface VGSIOS.

A cromatografia preparativa em camada fina (tlc) foi realizada com placas de sílica gel 60 DGF₂₅₄, adquirida à Riedel-de Haën. A cromatografia em coluna realizou-se em sílica gel 60 de 70-230 mesh, adquirida à Merck. O peróxido de hidrogénio em solução aquosa a 30 % (p/p) foi adquirido à Riedel-de Haën. Os reagentes comercialmente disponíveis foram usados sem qualquer purificação prévia. O *cis*-cicloocteno (95%), o 1-octeno (98%), o estireno (99%), o 2-octeno (97%), o geraniol (98%), o nerol (99%), o 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (BHT, 99%), o adamantano (99%), o cumeno (99%), o *p*-cimeno (99%), o álcool benzílico (99%), o *o*-cresol (99%), o *m*-cresol (99%), o álcool 4-isopropilbenzílico (97%), o 4-isopropilbenzaldeído (98%), o hidroperóxido de cumilo (80%), o carvacrol (98%), o *cis*-1,2-ciclo-hexanodiol (99%), o *trans*-1,2-ciclo-hexanodiol (98%), o 1,3-ciclo-hexanodiol (98%, mistura de *cis* e *trans*) e o 1,4-ciclo-hexanodiol (98%, mistura de *cis* e *trans*) foram adquiridos à Aldrich. O (+)-3-careno (95%), adquirido à Aldrich, foi purificado por tlc. O ciclo-hexano (99%), o ciclooctano (98%), o tolueno (99%), o etilbenzeno (99%), a acetofenona (98%), o *p*-cresol (99%), o timol (99,5%) e o benzaldeído (99%) foram adquiridos à Riedel-de Haën. A ciclo-hexanona (99%), o ciclo-hexanol (99%) e o ciclododecano (99%) foram adquiridos à Merck. O acetonitrilo usado como solvente nas reacções de catálise foi sempre de pureza HPLC e adquirido

indistintamente à Lab-Scan, à Panreac ou à Riedel-de Haën.

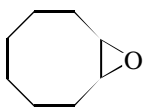
7.2. Procedimento experimental

7.2.1. *cis-Cicloocteno*

Procedimento geral para as reacções de oxidação catalítica de *cis*-cicloocteno: colocar 0,04 mmol de HPA num balão de duas tubuladuras, adicionar 7,7 mmol de substrato, 19,6 mmol de H_2O_2 a 30% e 10 ml de acetonitrilo. Colocar o balão num banho de óleo a 80°C (controlado com termómetro de contacto) e controlar a evolução da reacção por cromatografia gasosa com uma coluna capilar de fase líquida SPB-5 e com as seguintes condições:

| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 80°C durante 2 minutos |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 20°C/minuto |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 200°C durante 2 minutos |
| Temperatura do detector: | 220°C |
| Temperatura do injector | 220°C |

O isolamento e a purificação de 1,2-epoxyciclooctano foram feitos por sublimação a pressão reduzida. O composto obtido foi caracterizado a partir dos dados obtidos por métodos espectroscópicos de análise (RMN ^1H , RMN ^{13}C e EM) e ainda considerando o valor de ponto de fusão constante na literatura.



1,2-Epoxyciclooctano: Ponto de fusão: 54-56°C (lit. 53-56°C⁵ ou 57,1-57,5°C⁶). RMN de ^1H , δ , ppm: 1,18-1,68 (10H, m, 4 x CH_2 e H-8 e H-3); 2,10-2,19 (2H, m, H-8 e H-3); 2,87-2,93 (2H, m, H-1 e H-2). RMN de ^{13}C , δ , ppm: 25,5 (C-3 e C-8); 26,2 (C-4 e C-7); 26,4 (C-5 e C-6); 55,5 (C-1 e C-2). EM (EI), m/z (%): 126 (M^+ , 2), 111 (10), 97 (21), 83 (29), 67 (58), 55 (100), 41 (94).

7.2.2. *1-Octeno*

Procedimento geral para as reacções de oxidação catalítica de 1-octeno: colocar

0,005 mmol de HPA num balão de duas tubuladuras, adicionar 1 mmol de substrato, 3 mmol de H_2O_2 a 30% e 5 ml de acetonitrilo. Colocar o balão num banho de óleo a 80°C (controlado com termómetro de contacto) e controlar a evolução da reacção por cromatografia gasosa com uma coluna capilar de fase líquida SPB-1 e com as seguintes condições:

| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 50°C durante 2 minutos |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 5°C/minuto |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 2 minutos |
| Temperatura do detector: | 250°C |
| Temperatura do injector: | 250°C |

A identificação dos produtos de reacção foi feita por comparação dos respectivos espectros de massa com os existentes na base de dados do GC-MS.

7.2.3. Estireno

Procedimento geral para as reacções de oxidação catalítica de estireno: semelhante a 7.2.2. A evolução da reacção foi controlada por cromatografia gasosa com uma coluna capilar de fase líquida SPB-1 e com as seguintes condições:

| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 80°C durante 2 minutos |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 20°C/minuto |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 6 minutos |
| Temperatura do detector: | 250°C |
| Temperatura do injector: | 250°C |

A identificação dos produtos de reacção foi feita por comparação dos respectivos espectros de massa com os existentes na base de dados do GC-MS.

7.2.4. 2-Octeno

Procedimento geral para as reacções de oxidação catalítica de 2-octeno: semelhante a 7.2.2. A evolução da reacção foi controlada por cromatografia gasosa com uma coluna capilar de fase líquida SPB-1 e com as seguintes condições:

| | |
|---|------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 60°C durante 2 minutos |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 5°C/minuto |

| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 2 minutos |
| Temperatura do detector: | 250°C |
| Temperatura do injector: | 250°C |

A identificação dos produtos de reacção foi feita por comparação dos respectivos espectros de massa com os existentes na base de dados do GC-MS. Além da identificação do hexanal por comparação dos espectros de massa, fez-se ainda a injeção de uma amostra de hexanal.

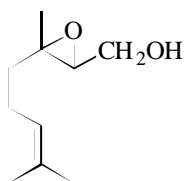
7.2.5. *Geraniol e nerol*

Procedimento geral para as reacções de oxidação catalítica de geraniol e nerol: colocar 0,005 mmol de HPA num balão de duas tubuladuras, adicionar 1 mmol de substrato, 2 mmol de H_2O_2 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo) e 1 ml de acetonitrilo. Tapar imediatamente o balão com papel de alumínio e agitar à temperatura ambiente. Controlar a evolução da reacção por cromatografia gasosa com uma coluna capilar de fase líquida DB-5 e com as seguintes condições:

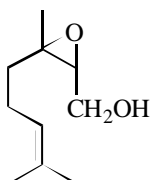
| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura inicial: | 100°C |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 5°C/minuto |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 2 minutos |
| Temperatura do detector: | 250°C |
| Temperatura do injector: | 250°C |

Os produtos de oxidação de geraniol e nerol foram isolados e caracterizados por comparação com os produtos obtidos a partir de reacções catalisadas por Mn(III) porfirinas nas condições descritas para um procedimento típico: o substrato (0,3 mmol), o catalisador (5 μmol) e o acetato de amónio (70 μmol) foram dissolvidos em acetonitrilo (1,5 ml) e colocados a agitar à temperatura ambiente. O peróxido de hidrogénio (30% p/p) diluído em acetonitrilo (1:10) foi adicionado ao meio reaccional em alíquotas de 0,2 ml a cada 30 min. A reacção foi controlada por GC e interrompida quando se observou a conversão completa do substrato ou quando a reacção não mostrou qualquer evolução em duas análises sucessivas por GC. A mistura reaccional foi lavada com água e extraída com diclorometano. A fase orgânica foi passada por sulfato de sódio anidro e concentrada no evaporador rotativo. As misturas foram separadas por tlc de sílica, com a mistura acetato

de etilo:diclorometano (20:80) como eluente.



2,3-Epoxigeraniol: RMN de ^1H , δ , ppm: 1,30 (s, 3H, H-10), 1,28-1,32 e 1,42-1,52 (2m, 2H, H-5), 1,61 (s, 3H, H-8), 1,68 (d, 3H, H-9, J 1,2 Hz), 2,04-2,12 (m, 2H, H-4), 2,98 (dd, 1H, H-2, J 4,1 e 6,9 Hz), 3,66 (dd, 1H, H-1, J 6,9 e 12,2 Hz), 3,82 (dd, 1H, H-1, J 4,1 e 12,2 Hz), 5,08 (tq, 1H, H-6, J 1,2 e 6,4 Hz). RMN de ^{13}C , δ , ppm: 16,6 (C-10), 17,5, 23,6 e 25,6, (C-5,8,9), 38,4 (C-4), 61,2 (C-3), 61,3 (C-1), 63,1 (C-2), 123,2 (C-6), 132,0 (C-7). EM (EI) m/z (%) 170 (M^+ , 0,5), 152 (2), 137 (2), 109 (51), 95 (22), 82 (34), 67 (61), 55 (33), 41 (100).



2,3-Epoxinerol: RMN de ^1H , δ , ppm: 1,35 (s, 3H, H-10), 1,48 (ddd, 1H, H-5, J 7,2, 9,7 e 13,8 Hz), 1,62-1,75 (m, 1H, H-5), 1,62 e 1,69 (2s, 2 x 3H, H-8,9), 1,99-2,19 (m, 2H, H-4), 2,97 (dd, 1H, H-2, J 4,3 e 6,9 Hz), 3,66 (dd, 1H, H-1, J 6,9 e 12,1 Hz), 3,82 (dd, 1H, H-1, J 4,3 e 12,1 Hz), 5,10 (tq, 1H, H-6, J 1,3 e 7,2 Hz). RMN de ^{13}C , δ , ppm: 17,6 e 25,6 (C-8,9), 22,1 (C-10), 24,1 (C-5), 33,1 (C-4), 61,2 (C-1), 61,5 (C-3), 64,2 (C-2), 123,2 (C-6), 132,5 (C-7). EM (EI) m/z (%) 170 (M^+ , 1), 155 (2), 127 (3), 109 (35), 95 (15), 82 (33), 69 (57), 41 (100).

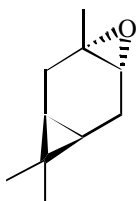
7.2.6. (+)-3-Careno

Procedimento geral para as reacções de oxidação catalítica de (+)-3-careno: colocar 0,005 mmol de HPA num balão de duas tubuladuras, adicionar 0,34 mmol de substrato, 4 mmol de H_2O_2 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo) e 1,5 ml de acetonitrilo. Colocar o balão a agitar num banho de óleo a 80°C (controlado com termómetro de contacto) e controlar a evolução da reacção por cromatografia gasosa com uma coluna capilar de fase líquida DB-5 e com as seguintes condições:

| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura inicial: | 60°C |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 5°C/minuto |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 2 minutos |
| Temperatura do detector: | 250°C |

Temperatura do injector:

220°C



α-3,4-Epoxicarano: RMN de ^1H , δ , ppm: 0,45 (ddd, 1H, H-1, J 2,2, 8,9 e 9,1 Hz), 0,53 (ddd, 1H, H-6, J 2,3, 8,9 e 9,1 Hz), 0,73 (s, 3H, H-8), 1,01 (s, 3H, H-9), 1,26 (s, 3H, H-10), 1,49 (dd, 1H, H-2, J 2,2 e 16,2 Hz), 1,64 (dt, 1H, H-5, J 2,3 e 16,4 Hz), 2,15 (dd, 1H, H-2, J 9,1 e 16,2 Hz), 2,30 (ddd, 1H, H-5, J 1,9, 8,9 e 16,4 Hz), 2,85 (t, 1H, H-4, J 1,9 Hz). RMN de ^{13}C , δ , ppm: 13,8 (C-1), 14,6 (C-8), 15,9 (C-6), 16,0 (C-7), 19,1 (C-5), 23,1 (C-10), 23,3 (C-2), 27,7 (C-9), 56,1 (C-3), 58,3 (C-4). EM (EI) m/z (%): 152 (M^+ , 2), 137 (42), 109 (62), 91 (24), 81 (45), 67 (82), 43 (100), 39 (56).

Os produtos de oxidação de (+)-3-careno foram isolados e caracterizados a partir de reacções catalisadas por Mn(III) porfirinas nas condições descritas para um procedimento típico: o substrato (0,3 mmol), o catalisador (5 μmol) e o acetato de amónio (70 μmol) foram dissolvidos em acetonitrilo (1,5 ml) e colocados a agitar à temperatura ambiente. O peróxido de hidrogénio (30% p/p) diluído em acetonitrilo (1:10) foi adicionado ao meio reaccional em alíquotas de 0,2 ml a cada 30 min. A reacção foi controlada por GC e interrompida quando se observou a conversão completa do substrato ou quando a reacção não mostrou qualquer evolução em duas análises sucessivas por GC. A mistura reaccional foi lavada com água e extraída com diclorometano. A fase orgânica foi passada por sulfato de sódio anidro e concentrada no evaporador rotativo. As misturas foram separadas por cromatografia preparativa em camada fina (tlc) de sílica, com a mistura diclorometano:éter de petróleo (1:1) como eluente. O tratamento dessa mistura reaccional por cromatografia em camada fina de gel de sílica possibilitou a separação de três fracções principais. Por GC-MS, foi possível demonstrar que a fracção menos polar era constituída por dois compostos, ambos com m/z 152 no seu espectro de massa (que corresponde à adição de um átomo de oxigénio ao (+)-3-careno). Estes resultados e o facto de não serem visíveis sinais de protões ou carbonos olefínicos nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C desta fracção, levou-nos a considerar estes compostos como α -3,4-epoxicarano e β -3,4-epoxicarano. O componente maioritário foi identificado como α -epóxido, por comparação do seu perfil cromatográfico e do espectro de RMN com os de uma amostra autêntica obtida por

tratamento de (+)-3-careno com ácido *m*-cloroperoxibenzóico. A análise de várias experiências de RMN tornou possível a atribuição da ressonância de todos os prótons e carbonos do α -3,4-epoxicarano.^{7,8}

A segunda e a terceira fracções isoladas por cromatografia em camada fina mostraram ser produtos puros e foram identificados por espectrometria de massa e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear, como 3-careno-5-ona e 3-careno-2,5-diona, respectivamente. Através dos respectivos espectros de RMN, foi possível fazer a atribuição das ressonâncias dos prótons e carbonos destes compostos.

O trabalho de separação e caracterização referido será incluído numa tese de Mestrado⁷ a apresentar na Universidade de Aveiro e encontra-se em fase final de preparação para publicação.⁸

7.2.7. *Ciclo-hexano*

A ciclo-hexanona e o ciclo-hexanol foram identificados por cromatografia gasosa (GC) com detector de ionização de chama com recurso à comparação com padrões e por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa (GC-MS). Suspeitou-se que o composto adicional detectado por cromatografia gasosa e que apresentava um ião molecular de m/z 116 por GC-MS fosse o hidroperóxido de ciclo-hexilo, embora seja frequentemente afirmado na literatura que este composto decompõe totalmente durante a análise por cromatografia gasosa.^{9,10} O hidroperóxido de ciclo-hexilo foi identificado com recurso a dois métodos: (a) por redução a ciclo-hexanol na presença de trifenilfosfina, no próprio meio reaccional, numa reacção típica de um hidroperóxido¹¹ e (b) por GC-MS com ionização química no modo negativo e espectrometria de massa tandem (ver secção 3.2).

O procedimento típico nas reacções de oxidação de ciclo-hexano foi o seguinte: o heteropolitungstato (0,04 mmol), o ciclo-hexano (2 ml, 18,5 mmol) e o H₂O₂ (solução aquosa a 30%, 3 ml, 29,4 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras e adicionou-se acetonitrilo (10 ml). A mistura resultante foi agitada e aquecida a 80°C. Após 6 horas de reacção, adicionou-se mais H₂O₂ a 30% (1 ml, 9,8 mmol). A intervalos regulares, foram retiradas alíquotas directamente da mistura reaccional com uma seringa Hamilton e injectadas no GC ou no GC-MS para análise do material de partida e dos produtos da reacção.

Foi seguido o mesmo procedimento para a determinação da decomposição do H_2O_2 na mistura reaccional. As alíquotas retiradas directamente da mistura reaccional a intervalos regulares, foram pesadas e tituladas com sulfato de cério.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

| | |
|---|--------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 40°C durante 4 minutos. |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 10°C/minuto. |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 200°C durante 2 minutos. |
| Temperatura do detector: | 230°C. |
| Temperatura do injector: | 220°C. |

7.2.8. Ciclooctano

A ciclooctanona e o ciclooctanol foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa (GC-MS). Como já esperávamos que o composto com maior tempo de retenção, detectado por cromatografia gasosa e que, quando analisado por GC-MS, não apresentava o ião molecular de m/z 144 mas m/z 111 (correspondente a 144-33) fosse o hidroperóxido de ciclooctilo, este foi identificado por GC-MS com ionização química no modo negativo e espectrometria de massa tandem (ver secção 3.2).

O procedimento típico nas reacções de oxidação de ciclooctano foi o seguinte: o heteropolitungstato (0,02 mmol), o ciclooctano (1 ml, 7,4 mmol) e o H_2O_2 (solução aquosa a 30%, 1 ml, 9,8 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras e adicionou-se acetonitrilo (5 ml). A mistura resultante foi agitada e aquecida a 80°C durante 12 horas. A intervalos regulares, foram retiradas alíquotas directamente da mistura reaccional e injectadas no GC ou no GC-MS para análise do material de partida e dos produtos da reacção.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

| | |
|---|--------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 80°C durante 2 minutos. |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 20°C/minuto. |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 2 minutos. |
| Temperatura do detector: | 250°C. |
| Temperatura do injector: | 220°C. |

7.2.9. Ciclododecano

A ciclododecanona e o ciclododecanol foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa (GC-MS), por comparação com os espectros da base de dados do equipamento.

O procedimento típico nas reacções de oxidação de ciclododecano foi o seguinte: o heteropolitungstato (0,01 a 0,0025 mmol), o ciclododecano (1 mmol) e o H_2O_2 (solução aquosa a 30%, 305 μl , 3 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras e adicionou-se acetoneitrilo (5 ml). A mistura resultante foi agitada e aquecida a 80°C durante 24 horas. A intervalos regulares, foram retiradas alíquotas directamente da mistura reaccional e injectadas no GC ou no GC-MS para análise do material de partida e dos produtos da reacção.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

| | |
|---|---------------------------|
| Temperatura inicial: | 120°C. |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 10°C/minuto. |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 230°C durante 10 minutos. |
| Temperatura do detector: | 250°C. |
| Temperatura do injector: | 250°C. |

7.2.10. Adamantano

O 1-adamantanol, o 2-adamantanol e a 2adamantanona foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa (GC-MS), por comparação com os espectros da base de dados do equipamento.

O procedimento típico nas reacções de oxidação de adamantano foi o seguinte: o heteropolitungstato (0,005 mmol), o adamantano (1 mmol) e o H_2O_2 (solução aquosa a 30%, 305 μl , 3 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras e adicionou-se acetoneitrilo (10 ml). A mistura resultante foi agitada e aquecida a 80°C durante 24 horas. A intervalos regulares, foram retiradas alíquotas directamente da mistura reaccional e injectadas no GC ou no GC-MS para análise do material de partida e dos produtos da reacção.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 80°C durante 2 minutos. |
|---|-------------------------|

| | |
|---|--------------------------|
| Velocidade do aumento de temperatura: | 10°C/minuto. |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 6 minutos. |
| Temperatura do detector: | 250°C. |
| Temperatura do injector: | 220°C. |

7.2.11. Tolueno

O procedimento típico nas reacções de oxidação de tolueno foi o seguinte: o heteropolitungstato (0,034-0,040 mmol), o substrato (2 ml, 18,8 mmol) e o H₂O₂ (solução aquosa a 30%, 6 ml, 58,8 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras, ao qual se adicionou acetonitrilo (10 ml). A mistura resultante foi agitada e aquecida a 80°C durante 24 horas. A intervalos regulares, foram retiradas alíquotas directamente da mistura reaccional e injectadas no GC ou no GC-MS para análise do material de partida e dos produtos da reacção.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

| | |
|---|--------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 70°C durante 4 minutos. |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 20°C/minuto. |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 260°C durante 5 minutos. |
| Temperatura do detector: | 260°C |
| Temperatura do injector: | 270°C |

7.2.12. Etilbenzeno

O procedimento típico nas reacções de oxidação de etilbenzeno foi o seguinte: o heteropolitungstato (0,02 mmol), o etilbenzeno (1 ml, 8,3 mmol) e o H₂O₂ (solução aquosa a 30%, 1 ml, 9,8 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras, ao qual se adicionou acetonitrilo (10 ml). A mistura resultante foi agitada e aquecida a 80°C durante 24 horas. A intervalos regulares, foram retiradas alíquotas directamente da mistura reaccional e injectadas no GC ou no GC-MS para análise do material de partida e dos produtos da reacção.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

| | |
|---|-------------------------|
| Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: | 80°C durante 4 minutos. |
|---|-------------------------|

| | |
|---|-------------------------|
| Velocidade do aumento de temperatura: | 5°C/minuto. |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 1 minuto. |
| Temperatura do detector: | 250°C. |
| Temperatura do injector: | 250°C. |

7.2.13. Cumeno

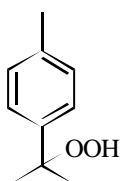
O procedimento seguido nas reacções de oxidação de cumeno foi semelhante ao descrito em 7.2.12, assim como as condições cromatográficas usadas.

7.2.14. *p*-Cimeno

O procedimento seguido nas reacções de oxidação de *p*-cimeno foi semelhante ao descrito em 7.2.12.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

| | |
|---|--------------------------|
| Temperatura inicial: | 100°C. |
| Velocidade do aumento de temperatura: | 5°C/minuto. |
| Temperatura final e subsequente período isotérmico: | 220°C durante 2 minutos. |
| Temperatura do detector: | 250°C. |
| Temperatura do injector: | 250°C. |



Hidroperóxido de p-metil-~~a,a~~-dimetilbenzilo: EM (EI), m/z 166 (M^+ , <1%), 150 (6), 133 (100), 119 (31), 105 (47), 91 (35), 77 (8), 65 (18), 43 (74). (CI, modo negativo; metano como gás reagente) CA-MIKES dos iões $[M-H]^-$: $[(M-H)-O]^-$ 149 (21%); $[(M-H)-2H-O]^-$ 147 (39%); $[(M-H)-2H-2O]^-$ 131 (100%); (-) 107 (25%); O_2H^- 33 (4%).

7.2.15. Carvacrol e timol

O procedimento típico nas reacções de oxidação de carvacrol foi o seguinte: o heteropolitungstato (34-47 μ mol), o substrato (1 ml, 6,5 mmol) e o H_2O_2 (solução aquosa a 30%, 2 ml, 19,6 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras e adicionou-se

acetonitrilo (10 ml).

O procedimento típico nas reacções de oxidação de timol foi o seguinte: o heteropolitungstato (26-32 μmol), o substrato (2,7-2,9 mmol) e o H_2O_2 (solução aquosa a 30%, 2 ml, 19,6 mmol) foram colocados num balão de duas tubuladuras e adicionou-se acetonitrilo (10 ml).

Em ambos os casos a mistura resultante foi agitada e aquecida a 80°C durante 6 horas. A intervalos regulares, foram retiradas alíquotas directamente da mistura reaccional e injectadas no GC ou no GC-MS para análise do material de partida e dos produtos da reacção.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa com as seguintes condições:

Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: 100°C durante 3 minutos.

Velocidade do aumento de temperatura: $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Temperatura final e subsequente período isotérmico: 220°C durante 1 minuto.

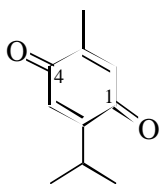
Temperatura do detector: 250°C .

Temperatura do injector: 250°C .

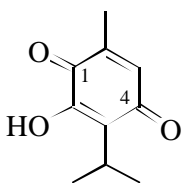
A mistura reaccional de carvacrol foi lavada com água e extraída com diclorometano, passada por sulfato de sódio anidro e sujeita a cromatografia em camada fina (tlc) de sílica F_{254} com diclorometano como eluente. Foi possível separar 3 bandas na placa de cromatografia, em que a menos polar correspondia a um composto de m/z 180 que veio a ser identificado como 2-hidroxi-6-isopropil-3-metil-1,4-benzoquinona. As outras duas fracções correspondiam a misturas de carvacrol com o outro composto de m/z 180, 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona, por um lado, e à timoquinona contaminada com carvacrol, por outro. Partindo das fracções mais ricas no isómero 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona contaminado com carvacrol e/ou timoquinona, procedemos a novas separações por cromatografia em camada fina com a mistura CH_2Cl_2 :hexano (90:10) como eluente. Das várias fracções obtidas, foi possível obter o composto 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona com 85% de pureza determinada por GC-MS e analisá-lo por RMN de ^1H e ^{13}C .

A mistura reaccional de timol foi lavada com água e extraída com diclorometano, passada por sulfato de sódio anidro e sujeita a cromatografia em coluna de sílica com clorofórmio como eluente. As fracções recolhidas foram injectadas no GC-MS e o conjunto das fracções mais ricas nos produtos de oxidação de timol foram concentradas e

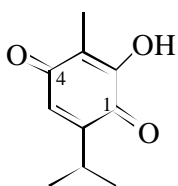
aplicadas em placas de sílica F₂₅₄ com clorofórmio:éter de petróleo (90:10) como eluente. As duas fracções mais ricas no composto identificado posteriormente como 4-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,2-benzoquinona foram novamente aplicadas em placas de tlc e eluídas com a mistura éter de petróleo:CHCl₃ (70:30). As fracções obtidas continham sempre misturas de 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona e 4-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,2-benzoquinona, o que se veio a verificar após inúmeras tentativas de separação feitas em tlc. Juntando duas das fracções mais ricas em 4-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,2-benzoquinona, em 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona era o composto maioritário, foi possível a obtenção de um espectro de ¹H RMN, que permitiu a sua identificação.



2-Isopropil-5-metil-1,4-benzoquinona (timoquinona): RMN de ¹H, δ , ppm: 1,13 (d, J 6,9 Hz, H-9,10), 2,04 (d, J 1,6 Hz, H-7), 3,02 (hept, J 6,9 Hz, H-8), 6,52 (s, H-3), 6,59 (q, J 1,6 Hz, H-6); RMN de ¹³C, δ , ppm: 15,3 (C-7), 21,4 (C-9,10), 26,5 (C-8) 130,3 (C-3), 133,8 (C-6), 146,1 (C-5), 154,9 (C-2), 187,5 (C-1), 188,6 (C-4); EM (EI) m/z (%) 164 (M⁺, 100), 149 (48), 136 (56), 121 (65), 108 (21), 93 (58), 77 (29), 68 (19), 53 (29).

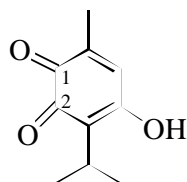


2-Hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona: RMN de ¹H, δ , ppm: 1,23 (d, J 7,0 Hz, H-9,10), 2,05 (d, J 1,7 Hz, H-7), 3,18 (hept, J 7,0 Hz, H-8), 6,99 (s, OH), 6,48 (q, J 1,6 Hz, H-5); RMN de ¹³C, δ , ppm: 14,7 (C-7), 19,8 (C-9,10), 24,1 (C-8), 125,5 (C-3), 135,8 (C-5), 140,5 (C-6), 150,7 (C-2) 184,5 (C-1), 187,3 (C-4); EM (EI) m/z (%) 180 (M⁺, 100), 165 (25), 147 (30), 137 (42), 109 (21), 91 (13), 83 (13), 69 (16), 55 (12).



2-Hidroxi-6-isopropil-3-metil-1,4-benzoquinona: RMN de ¹H, δ , ppm: 1,15 (d, J 6,9 Hz, H-9,10), 1,94 (s, H-7), 3,02 (dhept, J 6,9 e J 1,3 Hz, H-8), 6,46 (d, J 1,3 Hz, H-5), 6,96 (s, OH); RMN de ¹³C, δ , ppm: 7,8 (C-7), 21,2 (C-9,10), 26,6 (C-8), 116,7 (C-3), 132,3 (C-5), 150,3 e

151,4 (C-2 e C-6), 183,2 (C-1), 188,2 (C-4); EM (EI) m/z (%) 180 (M^{+} , 100), 165 (21), 152 (43), 137 (37), 109 (39), 91 (25), 83 (16), 67 (16), 53 (24).



4-Hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,2-benzoquinona: RMN de ^1H , δ , ppm: 1,23 (d, J 7,0 Hz, H-9,10), 2,08 (d, J 1,7 Hz, H-7), 3,19 (hept, J 7,0 Hz, H-8), 6,56 (q, J 1,7 Hz, H-5), 6,96 (s largo, OH); EM (EI) m/z (%) 180 (M^{+} , 100), 165 (19), 152 (17), 147 (35), 137 (34), 124 (7), 109 (10), 91 (11), 83 (11), 69 (12), 53 (12).

7.3. Referências

1. A.I. Vogel, *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, 3ª edição, Longman, Londres, 1961, página 325.
2. R.G. Cooks, J.H. Beynon, R.M. Caprioli, G.R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
3. R.K. Boyd, J.H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.*, **1977**, 12, 163.
4. E.A.I.M. Evers, A.J. Noest, O.S. Akerman, *Org. Mass Spectrom.*, **1977**, 12, 419.
5. Catálogo Aldrich, 1999-2000, página 489.
6. J. Buckingham, F. Macdonald, *Dictionary of Organic Compounds*, 6ª edição, volume 5, Chapman e Hall, Londres, 1996, página 4959.
7. Rosália R.L. Martins, *Reacções de Oxigenação de Monoterpenos e Hidrocarbonetos Simples Catalisadas por Complexos de Manganésio (III) de Porfirinas*, Tese de Mestrado, Aveiro, 2000.
8. Rosália R.L.Martins, Maria G.P.M.S. Neves, Armando J.D. Silvestre, Mário M.Q. Simões, Artur M.S. Silva, Augusto C. Tomé, José A.S. Cavaleiro, Pietro Tagliatesta, Claudia Crestini, artigo em fase final de preparação.
9. G.B. Shul'pin, G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1459.
10. G.B. Shul'pin, M.M. Bochkova, G.V. Nizova, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1465.
11. J.E. Cobb, C.M. Cribbs, B.R. Henke, D.E. Uehling, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Leo A. Paquette (Ed.), Wiley, 1995, volume 8, página 5357.